

**ÜBER METALLCARBONYLKOMPLEXE
MIT α -AMINOSÄUREN, α -IMINOSÄUREN,
N-PHTHALOYLAMINOMETHYL UND
N-PHTHALOYLAMINOACETYL ALS LIGANDEN**

Wolfgang Petri

1977

ÜBER METALLCARBONYLKOMPLEXE MIT α -AMINOSÄUREN,
 α -IMINOSÄUREN, N-PHTHALOYLAMINOMETHYL UND
N-PHTHALOYLAMINOACETYL ALS LIGANDEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Wolfgang Petri
aus
Hamburg
1977



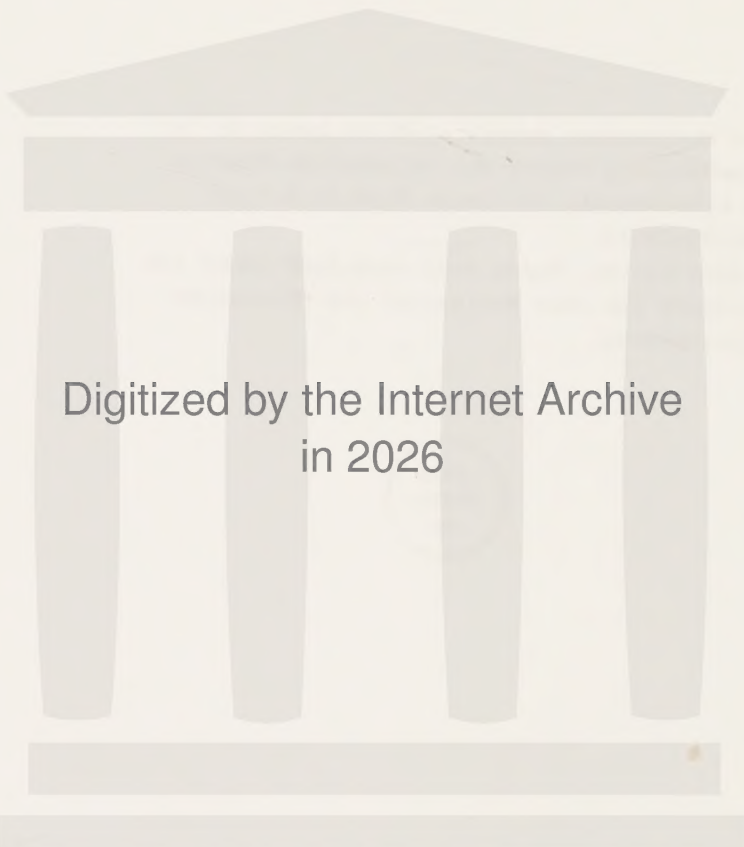
1. Referent Prof. Dr. W. Beck

2. Referent Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 20. April 1977

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für
Anorganische Chemie der Universität München
im Arbeitskreis von Herrn Prof.Dr.W.Beck
durchgeführt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof.Dr.W.Beck danke ich
herzlich für sein Wohlwollen und hilfreiche
Diskussionen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555625_0059

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	4
A. Über Dicarbonyl-cyclopentadienyl-molybdän-Komplexe mit α -Aminosäureanionen	7
Die Struktur von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo-serO}$	8
1) Übersicht und Darstellung der Komplexe	10
2) IR-Spektren	12
3) ^1H -NMR-Spektren	13
a) Diastereomere und Diskussion der Stereochemie	13
b) Analoge Wolframkomplexe	36
c) Hochtemperatur ^1H -NMR-Spektren	38
4) ^{13}C -NMR-Spektren	39
5) CD-Spektren	41
6) Reaktion am Komplex	49
7) Reaktionsmechanismus	51
B. Dicarbonyl-cyclopentadienyl-molybdän-Komplexe mit α -Iminosäureanionen	55
1) Übersicht und Darstellung der Komplexe	56
2) IR-Spektren	57
3) UV-Spektren	58
4) ^1H -NMR-Spektren	59
5) Reaktionen am Komplex	60
C. N-Phthaloylaminomethyl- und N-Phthaloylamino-acetyl-Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexe	62
1) Übersicht und Darstellung der Komplexe	65
2) IR- und ^1H -NMR-Daten	66
3) Reaktionen von Carbonyl-Kobalt-Komplexen mit N-Phthaloylaminomethyl als Liganden	67
4) Reaktionsmechanismus	70
D. Tricarbonyl-L-Histidinatomolybdat(O)	71
Experimenteller Teil	74
Meßgrößen und -einheiten	93
Abkürzungen	94

Zusammenfassung	97
Literaturverzeichnis	99

Der besseren Übersichtlichkeit halber sind die neu beschriebenen Verbindungen in Kapitel A mit der Nummer 1 versehen, in Kapitel B mit 2, in Kapitel C mit 3 und in Kapitel D mit 4. Die anderen im Text zitierten Verbindungen sind durchlaufend numeriert.

EINLEITUNG

α -Aminosäurekomplexe sind von allen Übergangsmetallen bekannt und eingehend untersucht worden. Dagegen findet man in der Literatur nur wenige Beispiele von metallorganischen Verbindungen mit α -Aminosäureliganden [1].

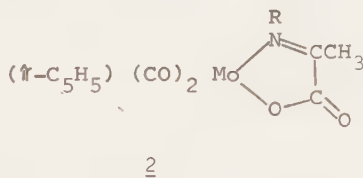
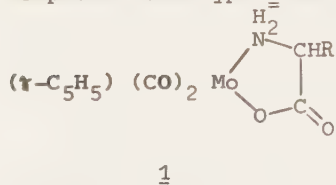
Durch Einführung von chiralen Gruppen oder Liganden in Metallkomplexe läßt sich die Anzahl der theoretisch möglichen Isomeren vergrößern; jedoch werden häufig nicht alle dieser Isomeren gefunden. Dies wirft die Frage auf, ob und in welchem Ausmaß ein asymmetrisches Zentrum in Liganden die Konfiguration des Metallatoms bestimmt - und umgekehrt, inwieweit die Asymmetrie des Metallions die Konfiguration der optisch aktiven Zentren im koordinierten Liganden zu steuern in der Lage ist.

Eine stereochemische Kontrolle, die zu einem Überschuß eines Isomeren führt, nennt man Stereoselektivität. Im Grenzfall, wenn nur ein Isomeres gebildet wird, spricht man von einem stereospezifischen Reaktionsablauf. Über die stereospezifische Bildung von Chelatkomplexen berichteten 1959 in einer grundlegenden Arbeit Corey und Bailar [2]. Seitdem wurde besonders die Stereochemie von kinetisch stabilen, oktaedrischen Kobalt (III)-Komplexen untersucht. Auch Beispiele für die stereospezifische Komplexbildung mit α -Aminosäuren als Liganden sind bekannt [3,4].

Nach stereoselektiven Effekten bei der Koordination von zweizähligen, einfachen Aminosäuren vom Typ L-Alanin, L-Valin etc. wurde in den letzten Jahren intensiv gesucht. In quadratisch planaren Komplexen sind sie nicht beobachtet worden. In oktaedrischen Komplexen findet man nur geringe Abweichungen von der Gleichverteilung der Diastereomeren [5].

Chirale, quadratisch pyramidale π -Cyclopentadienyl-Dicarbonyl-Molybdän- und Wolfram-Komplexe mit unsymmetrischen Chelatliganden L-L' wurden erstmals von Brunner et.al. beschrieben [6].

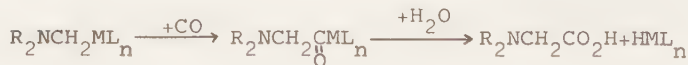
Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit bei quadratisch pyramidalen Molybdän- und Wolfram-Komplexen eine asymmetrische Induktion durch die optisch aktive α -Aminosäure am Metallatom erfolgt. Dazu wird eine Reihe von Komplexen des Typs 1 dargestellt.



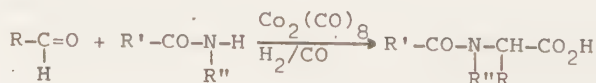
Die verwandten Iminokomplexe 2, die eine prochirale $(\text{O}_2\text{C})(\text{CH}_3)\text{C}=\text{NR}$ -Gruppe enthalten, erscheinen als Ausgangsverbindungen für Reaktionen am Chelatliganden von Interesse. So gelang die asymmetrische Synthese von α -Aminosäuren über die Alkylierung von $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexen mit π -gebundenen Aldiminen aus Glyoxylsäure und optisch aktiven Aminen [7].

Schiffbasenkomplexe aus Pyruvat und Pyridoxamin sind als Zwischenstufen der Transaminierungsreaktion formuliert worden, die zu α -Aminosäuren führt [8].

Ein Aufbau von α -Aminosäuren am Komplex ist auch über den Carboxylrest durch Carboxylierung von Aminoalkyl-Metallverbindungen möglich, gemäß:



Nach diesem Mechanismus verläuft vermutlich die Bildung von α -Aminosäuren aus Aldehyden und Säureamiden unter den Bedingungen der Oxosynthese [9]:



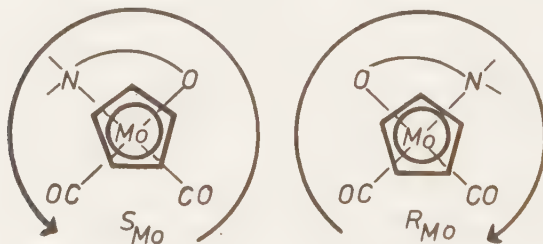
Ein Versuch, eine α -Aminosäure oder ein Derivat davon durch Umsetzung einer Mischung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit Schiff'schen Basen oder Nitrilen zu synthetisieren, ist jedoch fehlgeschlagen [10].

Zu dieser Fragestellung werden in der vorliegenden Arbeit die Bildung und Reaktionen von N-Phthaloylaminomethylmetall-carbonylkomplexen beschrieben, die zu N-Phthaloylglycin und N-Phthaloyl-Dipeptidestern führen sollten.

A. ÜBER DICARBONYL-CYCLOPENTADIENYL-MOLYBDÄN-KOMPLEXE MIT α -AMINOSÄUREANIONEN

Bei der Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCl}$ mit unsymmetrischen Chelatliganden wie α -Aminosäureanionen entstehen optisch aktive Komplexe mit quadratisch pyramidalen Struktur. Das Metallatom ist Asymmetriezentrum. Ist der Chelatligand selbst nicht optisch aktiv, wie z.B. Glycinat, so entstehen zwei enantiomere Komplexe S_{Mo} und R_{Mo} , die wie folgt definiert werden [11, 12]:

Abb.1 Definition der Enantiomeren des Typs
 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{NCHRCOO})$



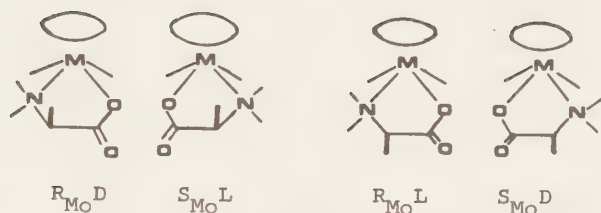
(Der C_5H_5 -Ring wird nach vorne gedreht; die Basis der tetragonalen Pyramide ist nach unten gerichtet. Die Einstufung der Liganden in der tetragonalen Basis erfolgt nach den Prelog-Regeln.)

Komplexe mit optisch aktiven α -Aminosäuren, wie z.B. D,L-Alanin, bilden theoretisch folgende Diastereomere, die jeweils als Enantiomerenpaar auftreten.

Mit reinem L-Alaninat können nur die Diastereomeren

$R_{\text{Mo}}\text{L}$ und $S_{\text{Mo}}\text{L}$ entstehen.

Abb. 2



(D, L = Bezeichnung der Konfiguration der Aminosäure)

Bei den Komplexen des Typs S_{Mo}^L ist die Seitengruppe der α -Aminosäure nach "oben", d.h. auf den Cyclopentadienylring hin, gerichtet, während sie sich bei den Isomeren R_{Mo}^L unterhalb der Basis der tetragonalen Pyramide befindet.

Bei einem weitgehend planaren Chelatring könnte die sterische Wechselwirkung zwischen der Aminosäureseitengruppe und dem Cyclopentadienylring bei S_{Mo}^L zur Folge haben, daß das Diastereomere R_{Mo}^L bevorzugt oder gar ausschließlich gebildet wird.

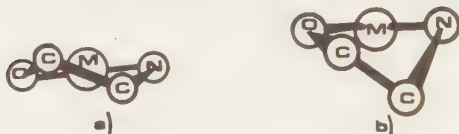
Da aus den Arbeiten von W.Beck und W.Danzer [12] bzw. H.Brunner [6] bekannt ist, wie empfindlich die Produktverteilung der Diastereomeren bei den strukturanalogen Komplexen $(\eta-C_5H_5) Mo(CO)_2 (L-L')$ ($L-L' = \beta$ -Aminoacyl bzw. Schiffbasen-Ligand) von sterischen Faktoren abhängig ist, wählten wir dieses System für unsere Untersuchungen aus.

Die Struktur von $(\eta-C_5H_5)(CO)_2 Mo-serO$

In Komplexen von α -Aminosäuren ist der Chelatring weit weniger gefaltet als in den Fünfringchelaten von 1,2-Diaminen und ihren Derivaten. Ein Vergleich der strukturellen Daten von α -Aminosäurekomplexen zeigt, daß es aber auch hier Abweichungen von der Koplanarität gibt [13]. Aminosäurechelatringe treten in zwei Konformationen auf (siehe Abb.3):

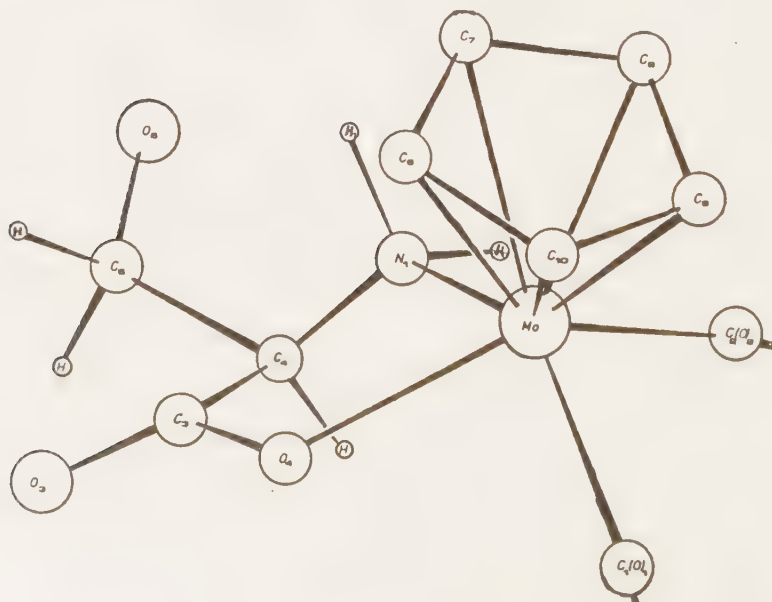
- a) In einer planaren oder leicht gefalteten Konformation,
 b) in einer asymmetrischen Envelope-Konformation, bei der die MNOC Atome etwa in einer Ebene liegen.

Abb. 3 Konformere Aminosäurechelatringer



Von der Verbindung $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo-D,L-serO}$ wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt [13]. Die Elementarzelle des untersuchten Kristalls enthält ein Enantiomerenpaar der Konfiguration $S_{\text{Mo}}L_{\text{ser}}$ und $R_{\text{Mo}}D_{\text{ser}}$. In Abb. 4 ist das Isomere $R_{\text{Mo}}D_{\text{ser}}$ dargestellt.

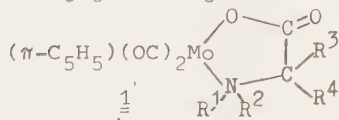
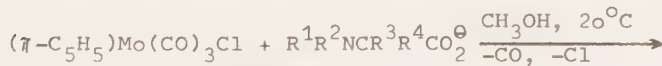
Abb.4 Die Struktur von $R_{\text{Mo}}-(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo-D-serO}$



Der Serinchelatring gehört dem Konformationstyp b an. Das Kohlenstoffatom 4 befindet sich unterhalb der Ebene $N_1MoO_4C_3$. Der Diederwinkel ω zwischen den Ebenen $O_4C_3C_4$ und $C_3C_4N_1$ beträgt 42° . Das bedeutet eine erstaunlich starke Verdrillung des Ringes. Der größte bisher beobachtete Wert für ω von Aminosäurechelatringsen ist 30° [13]. In der Envelope-Konformation nimmt der Abstand der Seitengruppe der Aminosäure vom Cyclopentadienylsystem mit wachsendem ω zu. Dieser Vorgang ist begrenzt durch die damit verbundene Zunahme der Ringspannung und die sich einstellende eclipsed-Konformation des Carbonylsauerstoffs O_3 und der Seitengruppe C_5 . In $(\pi-C_5H_5)(CO)_2Mo-serO$ macht der Winkel zwischen den Ebenen $O_3C_3C_4$ und $C_3C_4C_5$ nur 15° aus. Der Grund für die Abweichung des Chelatringes aus der Koplanarität ist in der sterischen Wechselwirkung der Aminosäureseitengruppe mit dem Cyclopentadienylring zu suchen.

1) Übersicht und Darstellung der Komplexe

Die Umsetzung von Tricarbonyl-chloro-cyclopentadienyl-molybdän mit den Natriumsalzen verschiedener α -Aminosäuren in Methanol liefert unter Substitution von Kohlenmonoxid und Chlorid die roten, gut kristallisierenden, im festen Zustand luftstabilen α -Aminosäurechelatekomplexe 1



Tab. 1 Verbindungen des Typs 1

1	Verbindung	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	(π -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo-glyO	H	H	H	H
b	(π -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo-2-Methyl-alao	H	H	Me	Me
c	(π -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo-N,N-Dimethyl-glyO	Me	Me	H	H
d	(π -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo-L-alao	H	H	H	Me
e	(π -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo-L-valo	H	H	H	CHMe ₂
f	(π -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo-L-sero	H	H	H	CH ₂ OH
g	(π -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo-L-thro	H	H	H	CHMeOH
h	(π -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo-D-thro	H	H	CHMeOH	H
i	(π -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo-L-hiso	H	H	H	Imidazyl-
j	(π -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo-L-pheo	H	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅
k	(π -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo-saro	H	Me	H	H
l	(π -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo-L-proo	H	-(CH ₂) ₃ -	H	H
m	(π -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo-D-proo	(CH ₂) ₃	H	H	
n	(π -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo-N-Benzyl-L-pheo	H	CH ₂ C ₆ H ₅	H	CH ₂ C ₆ H ₅
o	(π -C ₉ H ₇)(CO) ₂ Mo-L-alao	H	H	H	Me

2) IR-Spektren

Die Verbindungen 1a-n zeigen jeweils zwei νCO -Banden etwa gleicher Intensität, die typisch sind für quadratisch pyramidale Komplexe der Form $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L-L}')$ mit cis-ständigen CO -Liganden. Ebenso sind die νNH -, νNH_2 - und $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ -Absorptionen in 1 charakteristisch für koordinierte Aminosäurechelatligenanden [15].

Tab. 2 Charakteristische IR-Absorptionen der Komplexe 1
(cm^{-1})

νOH	νNH_2	$\nu(\text{M})\text{CO}$	$\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$
a -	3224, 3110 ^{a)}	1965, 1864 ^{b)}	1610 ^{a)}
b -	3223, 3132 ^{a)}	1963, 1865 ^{b)}	1608 ^{a)}
c -	-	1967, 1870 ^{b)}	1660 ^{a)}
d -	3220, 3110 ^{a)}	1964, 1865 ^{b)}	1610 ^{a)}
e -	3225, 3110 ^{a)}	1962, 1865 ^{b)}	1630 ^{a)}
f 3400	3270, 3140 ^{a)} 3240, 3120	1965, 1865 ^{b)}	1625 ^{a)}
g 3500	3280 3220, 3105 ^{a)}	1964, 1865 ^{b)}	1625 ^{a)}
h 3500	3280 3220, 3105 ^{a)}	1964, 1865 ^{b)}	1625 ^{a)}
i -	3220, 3103 ^{a)}	1967, 1870 ^{b)}	1615 ^{a)}
j -	3220, 3105 ^{a)}	1965, 1865 ^{b)}	1635 ^{a)}
k -	3180 ^{a)}	1965, 1865 ^{b)}	1630 ^{a)}
l -	3145 ^{a)}	1963, 1865 ^{b)}	1613 ^{a)}
m -	3145 ^{a)}	1963, 1865 ^{b)}	1613 ^{a)}
n -	3090 ^{a)}	1967, 1870 ^{b)}	1632 ^{a)}
$(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{-L-ala:}$ 3210, 3110 ^{a)}		1965, 1870 ^{b)}	1617 ^{a)}

a) in KBr; b) in MeOH

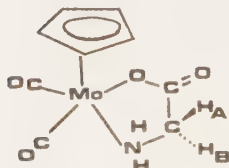
3) ^1H -NMR-Spektren

Die Verbindungen 1 sind in den üblichen Solventien nur schlecht löslich und liefern nur in DMSO-d_6 brauchbare Spektren*. Die ^1H -NMR-Daten sind in Tab.3 zusammengefaßt.

a) Diastereomere und Diskussion der Stereochemie

H. Brunner und Mitarbeiter [6] zeigten, daß sich die diastereomeren Komplexe $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-L}')$, (z.B. $\text{L-L}' = \text{S-(-)-PhMeHCN=CH(C}_4\text{H}_3\text{N)}$), insbesondere durch die Lage des C_5H_5 -Protonen-Signals unterscheiden. Aus den integralen Intensitäten der beiden C_5H_5 -Signale läßt sich so die optische Reinheit der Komplexe ermitteln [14]. Wir fanden, daß lediglich für die diastereomeren Komplexe mit N-substituierten α -Aminosäuren (Sarkosin, N-Benzyl-L-phenylalanin) die chemischen Verschiebungen der C_5H_5 -Signale verschieden sind. In allen anderen Fällen beobachteten wir auch in Diastereomergemischen nur ein scharfes Cp-Signal **. Als Kriterium für die opt. Reinheit der Komplexe 1 lassen sich jedoch die ^1H -NMR-Signale der Seitengruppe der Aminosäureliganden heranziehen. Dies sei am Beispiel der Verbindungen 1a, 1b und 1c erläutert:

1a



Die Methylengruppe in 1a ist Teil eines Ringsystems und benachbart zu einem asymmetrischen Zentrum. Damit sind die beiden Protonen H_A und H_B nicht äquivalent und zeigen geminale Kopplung. Die NH-Protonen liefern lediglich eine breite Absorption. Nach Deuterierung am Stickstoff zeigt

* Über die Anfertigung der NMR-Spektren s.a. im Experimentellen Teil!

** bei 60 und 100 MHz

Tab.3 ^1H -NMR Daten der Komplexe $\underline{\text{1a-n}}^{\text{e)}$

<u>1</u>	
a	5,76s(C_5H_5)(5); 3,0d(CH_2)(1); 2,88d(CH_2)(1) $J(\text{Gem.})=5\text{Hz}^{\text{a)}\text{c)}$
b	5,76s(C_5H_5)(5); 1,24s(CH_3)(3); 1,04s(CH_3)(3) $^{\text{a)}\text{d)}$
c	5,89s(C_5H_5)(5); 3,53d(CH_2)(1); 3,03d(CH_2)(1), $J(\text{Gem.})=15\text{Hz}^{\text{a)}\text{c)}$
d	5,76s(C_5H_5)(5); 3,0m(CH)(1); 1,18d und 1,16d(CH_3)(3), $J(\text{HCCH}_3)=7\text{Hz}^{\text{a)}\text{d)}$
e	5,74s(C_5H_5)(5); 0,96d(CH_3)(3), $J(\text{HCCH}_3)=7\text{Hz}$; 0,84d und 0,81d(CH_3)(3), $J\text{HCCH}_3=7\text{Hz}^{\text{a)}\text{d)}$
f	5,76s(C_5H_5)(5); 5,0m(NH_2, OH)(3); 3,53m(CH_2)(2) $^{\text{a)}\text{d)}$
g	5,76s(C_5H_5)(5); 1,18d und 1,15d(CH_3)(3), $J(\text{HCCH}_3)=6\text{Hz}^{\text{a)}\text{c)}$
h	5,76s(C_5H_5)(5); 1,18d und 1,15d(CH_3)(3), $J(\text{HCCH}_3)=6\text{Hz}^{\text{a)}\text{c)}$
i/1	7,52s(CH), 6,78s(CH) 5,71s(C_5H_5); 2,80m(CH_2) $^{\text{a)}\text{c)}$
/2	7,98s(CH), 7,05s(CH) 5,76s(C_5H_5); 2,80m(CH_2) $^{\text{a)}\text{c)}$
j	7,24s(C_6H_5)(5) 5,66s(C_5H_5)(5) $^{\text{a)}\text{d)}$
k	5,80s(C_5H_5)(5); 2,68d(CH_3)(3), $J(\text{HNCH}_3)=6\text{Hz}^{\text{b)}\text{c)}$ 5,75s(C_5H_5); 2,78s(CH_3) $^{\text{b)}\text{c)}\text{f)}$ (2 Diast.) 5,83s(C_5H_5), 5,76s(C_5H_5); 2,59d(CH_3) und 2,49d(CH_3), $J(\text{HNCH}_3)=6\text{Hz}^{\text{a)}\text{c)}\text{f)}$ 5,80s(C_5H_5), 5,75(C_5H_5); 2,78s(CH_3); 2,68s(CH_3) $^{\text{b)}\text{d)}\text{f)}$

Tab.3 Fortsetzung

<u>1</u>	
l	5,75s(C ₅ H ₅);3,23 und 1,76m(CH ₂) ^{a)c)}
m	5,75s(C ₅ H ₅);3,23 und 1,76m(CH ₂) ^{a)c)}
n	7,39;7,16(C ₆ H ₅) ₂ (10) 5,83s(C ₅ H ₅)(5) ^{a)c)}
	7,47;7,23(C ₆ H ₅)' 5,47s(C ₅ H ₅) ^{a)c)f)}

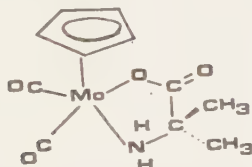
a) in DMSO-d₆; b) in CD₃OD; c) 60MHz; d) 100MHz; e) in ppm von TMS als int.Standard; f) nach Zusatz von Base.

Zahl in Klammern = Relative Intensität

s = Singulett; d = Dublett; m = Multiplett.

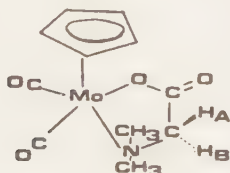
das A-6oA NMR Spektrum keine Veränderung der Methylen-signale.

1b



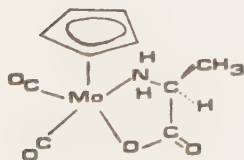
Die unterschiedliche chemische Umgebung der beiden Methylgruppen in 1b wird im NMR-Spektrum deutlich sichtbar. Die beiden Methylen-signale zeigen eine Shiftdifferenz von 0,2 ppm.

1c

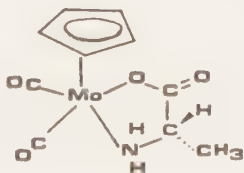


Bei 1c beobachtet man ebenfalls zwei scharfe, getrennte Methylen-singuletts für die Methylgruppen am Stickstoff sowie geminale Kopplung von H_A und H_B . Da sich im NMR-Spektrum die Absorptionen einer nach "oben" und einer nach "unten" gerichteten Seitengruppe deutlich unterscheiden, sollte man für Diastereomerengemische der Komplexe 1d - 1n jeweils einen doppelten Signalsatz für die Seitengruppe des α -Aminosäure-chelatliganden erwarten.

1d

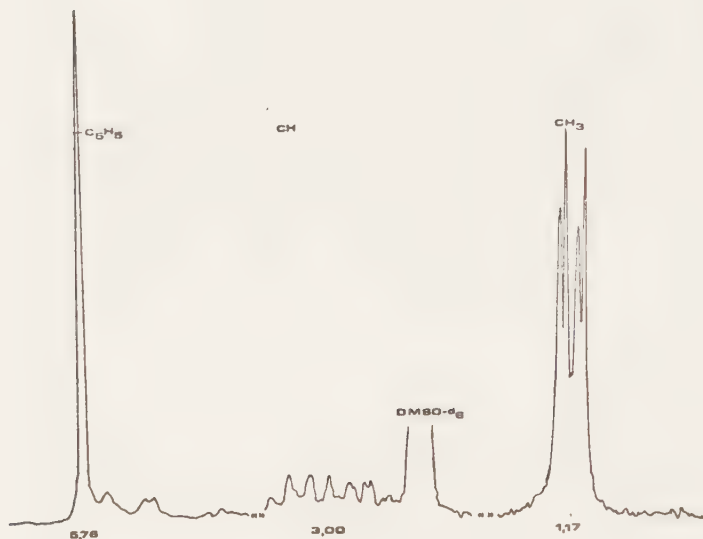


$S_{Mo}L_{ala}$



$R_{Mo}L_{ala}$

Abb. 5 ^1H -NMR von 1d in $\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz



Tatsächlich findet man für die Methylgruppen von 1d zwei Dubletts, während für das C_5H_5 -Spinsystem ein scharfes Singulett auftritt. Die Koordination von L-Alaninat (siehe Abb. 5) erfolgt demnach nicht stereospezifisch. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Methyl dubletts im Spektrum von 1d ergibt sich ein Verhältnis $R_{\text{Mo}}\text{L}_{\text{ala}}$ zu $S_{\text{Mo}}\text{L}_{\text{ala}}$ von etwa 4/3 bzw. 3/4 (aus Signalhöhe und Halbwertsbreite berechnet). Tatsächlich sind die bei der Koordination von D- oder L-Alanin an optisch aktive Metallkomplexe beobachteten stereoselektiven Effekte im allgemeinen gering [16, 17, 18].

1e

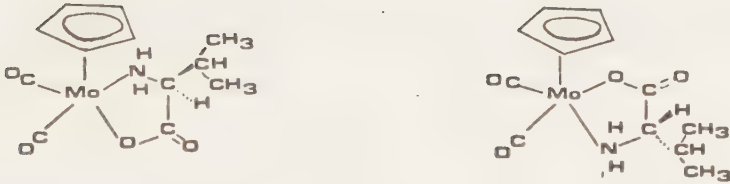
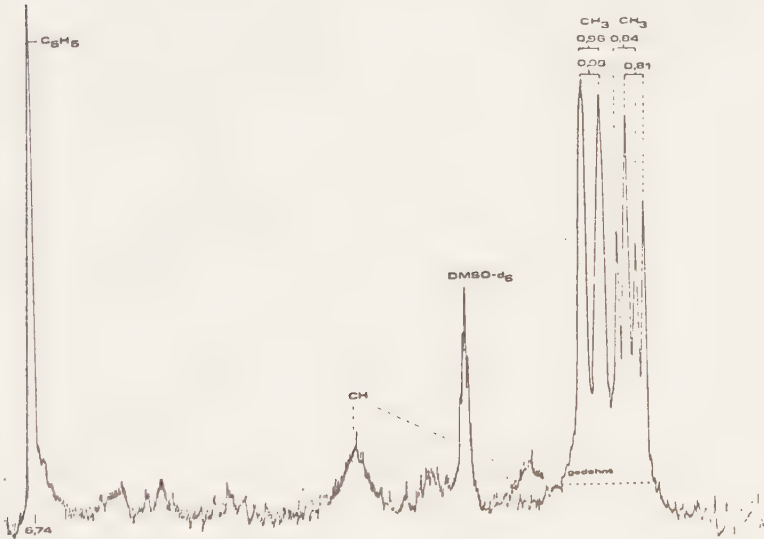
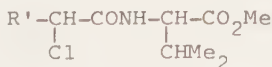


Abb.6 $^1\text{H-NMR}$ von 1e, in DMSO-d_6 , 100 MHz

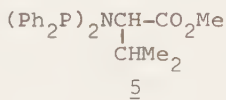


Die Isopropyl-methylgruppen in L-Valin sind diastereotop. So findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von L-Valin zwei Methyl-dubletts (D_2O , 60 MHz). Die Shiftdifferenz beträgt 0,03 ppm, die Kopplungskonstante 7 Hz. Bei Verbindungen des Typs



nimmt die Separierung der Valin-Isopropyl-methylsignale mit der Raumerfüllung von R' zu [19]. Denselben Trend

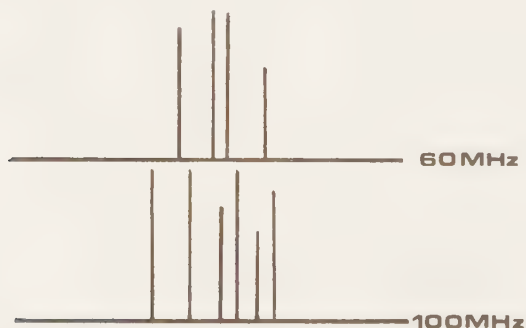
findet man, wenn man von Valin zu den Verbindungen 5 übergeht. Im NMR-Spektrum von 5 bilden die Isopropyl-Methyl-



Resonanzen ein scheinbares Triplet aus zwei überlagerten Dubletts (60 MHz). In Übergangsmetallkomplexen von 5 rücken die Dubletts weit auseinander. Die Shiftdifferenz macht beinahe 1 ppm aus [20].

In den L-Valinato-Komplexen 1e zeigt das NMR-Spektrum bei 60 MHz zwei getrennte Isopropyl-Methyl-Dubletts (siehe Abb.7). Im 100 MHz Spektrum tauchen noch zwei zusätzliche Signale auf (siehe Abb.7),

Abb.7 Die Isopropyl-Methyl ^1H -NMR-Signale von 1e



die wir wie folgt zuordnen:

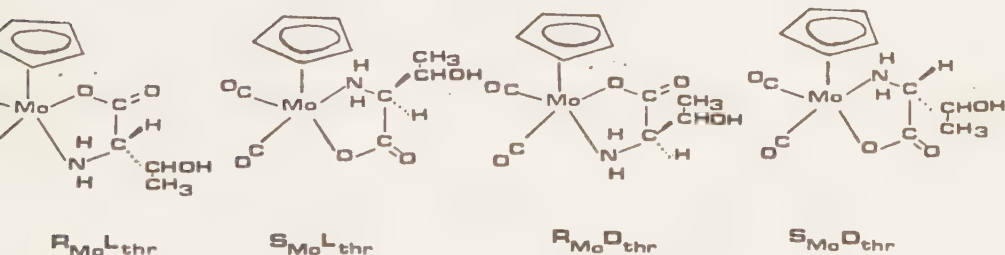
Ein Isopropyl-Methyl-Dublett eines Diastereomeren liegt bei 0,96 ppm, das andere bei 0,81 ppm ($J=7\text{Hz}$). Ein Methyl-Dublett des zweiten Diastereomeren fällt ebenfalls auf 0,96 ppm, während das andere um 0,84 ppm gegenüber TMS verschoben ist (Abb.6). Die Integration der beiden übereinanderliegenden Dubletts bei 0,96 ppm und die der beiden Dubletts bei 0,84 bzw. 0,81 ppm ist gleich groß. Durch den Vergleich der integralen Intensitäten (berechnet aus Halbwertsbreite und Signalhöhe) ergibt sich ein Diastereomerenverhältnis von fünf zu zwei.

Stereoselektive Effekte bei der Koordination von Valin an oktaedrische Kobalt-Komplexe wurden schon beschrieben [16].



Die Protonen am Stickstoff und an der Methylengruppe des Serins in 1f sind diastereotop. Dadurch treten zusätzliche Kopplungen auf. Das NMR-Spektrum der Serin-Protonen besteht aus nicht aufgelösten Multipletts. Über das Auftreten und die Verteilung von Diastereomeren kann mit Hilfe der Protonenkernelnresonanz keine Aussage gemacht werden.

1g



Wie eingangs erläutert wurde, sind die bei der Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCl}$ mit α -Aminosäureracematen gebildeten Diastereomerenpaare zueinander enantiomer. Aus diesem Grunde sind die NMR-Spektren von 1g und 1h identisch und werden hier nur am Beispiel von 1g abgehandelt.

Im Spektrum von 1g treten zwei Methylndubletts auf, die sich in ihren chemischen Verschiebungen kaum unterscheiden (60MHz). Die Diastereomeren sind im Verhältnis 5:2 gewichtet. Aus diesem Ergebnis läßt sich auf die Diastereomerenverteilung bei den Komplexen 1f rückschließen. Sie wird etwa der der Komplexe 1d entsprechen.

Die stereospezifische Bildung des Threoninato-Komplexes $\Lambda\text{-}(+)\text{-}\beta\text{-}[\text{Co}(\text{L-thrO})_3]$ bei der Zersetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{L-thrO})] \text{J}_2$ wurde von Gillard und Mitarbeitern festgestellt [21].

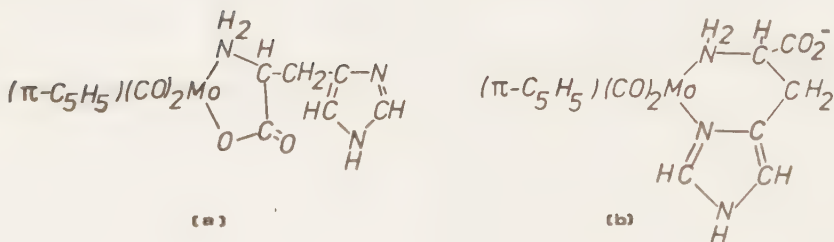
- Nach der Röntgenstrukturanalyse erfolgt während der Reaktion - zumindest teilweise - Racemisierung am α -C-Atom der Aminosäure.

1i (π -C₅H₅)(CO)₂Mo-L-hisO

L-Histidin besitzt als zweizähniger Ligand eine Reihe von Bindungsmöglichkeiten*. Koordination über das Glycin-Gerüst mit freiem Imidazol-Ring führt zu Fünfring-chelatkomplexen [22]. Erickson und Mitarbeiter [23] fanden, daß in Bis(L-Histidin)-Platin(II) die Aminosäure über den Amino- und Imidazolstickstoff koordiniert ist. Dabei bilden sich Sechsring-Chelate, die in verschiedenen Konformationen auftreten können [23,24].

Für 1i sind folgende Strukturen denkbar (Abb.8):

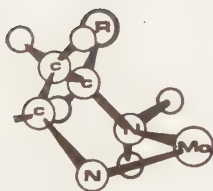
Abb.8 Strukturisomere von 1i



Wendet man auf den Fünfringchelate (Abb.8a) die eingangs erwähnten sterischen Überlegungen an, so würden wir die Bildung des Diastereomeren $R_{Mo}L_{his}$ erwarten. Für die Sechsringchelate (Abb.8b) gelten diese Regeln nicht. Sie können sterischen Hinderungen durch Konformationsänderung ausweichen [25]. In Abb.9 sind die Diastereomeren in jeweils zwei verschiedenen Konformationen dargestellt (a und c bzw. b und d).

* Auch Komplexe, in denen Histidin als ein- oder dreizähniger Ligand fungiert, sind bekannt [26].

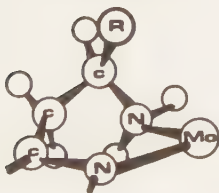
Abb.9 Mögliche Struktur und Konformationen der diastereomeren Komplexe 1i mit N,N-koordiniertem Histidin



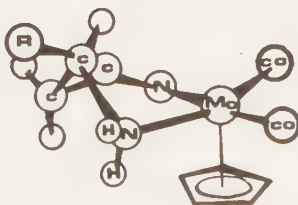
(a) $S_{MoL-his}$



(b) $R_{MoL-his}$



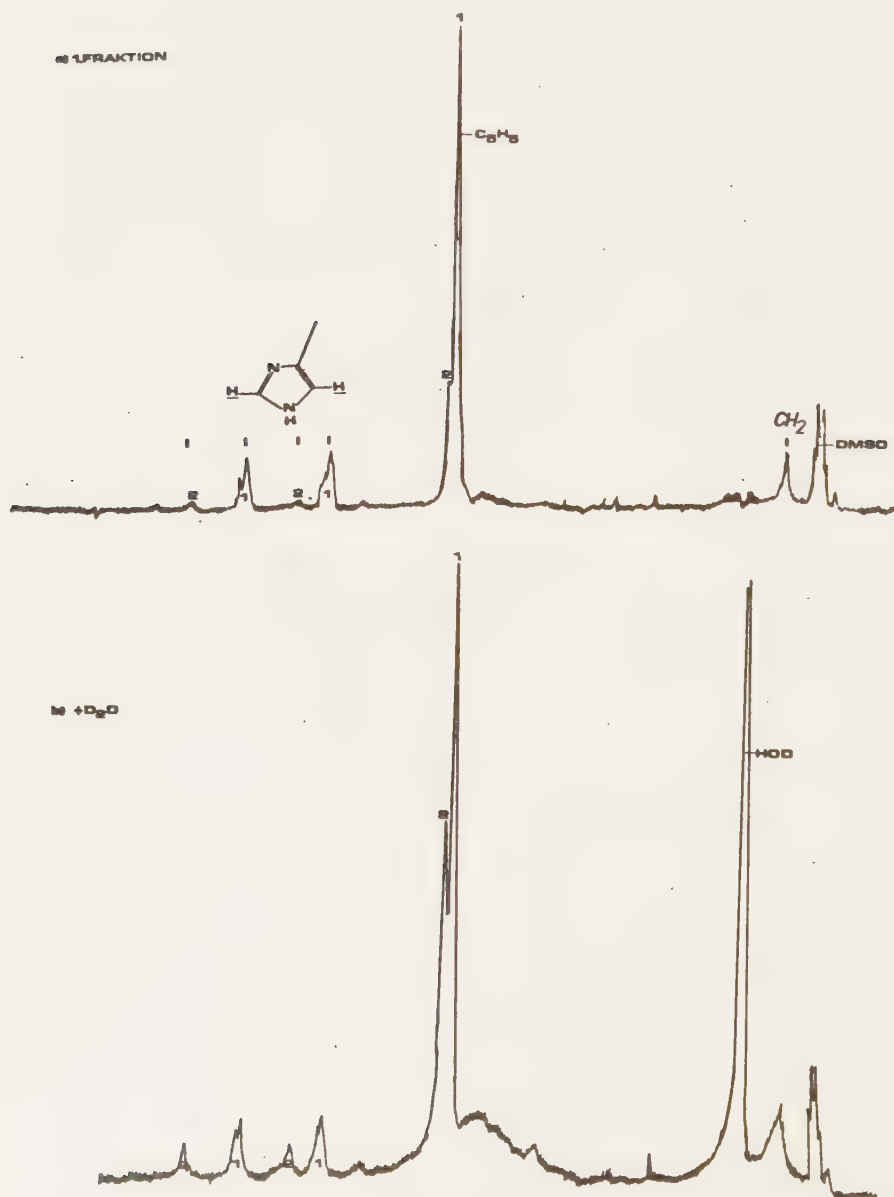
(c) $S_{MoL-his}$



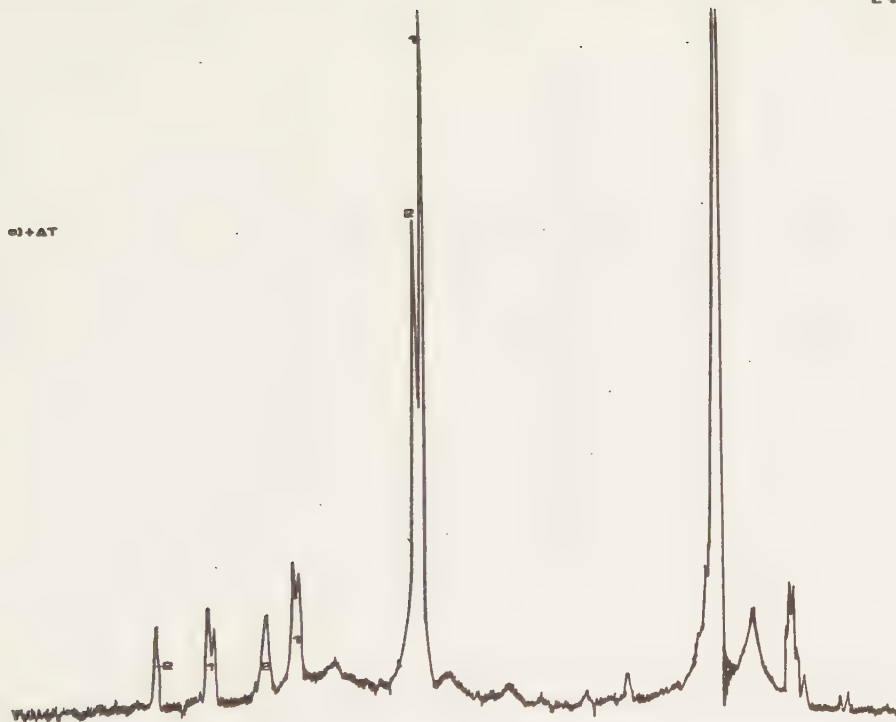
(d) $R_{MoL-his}$



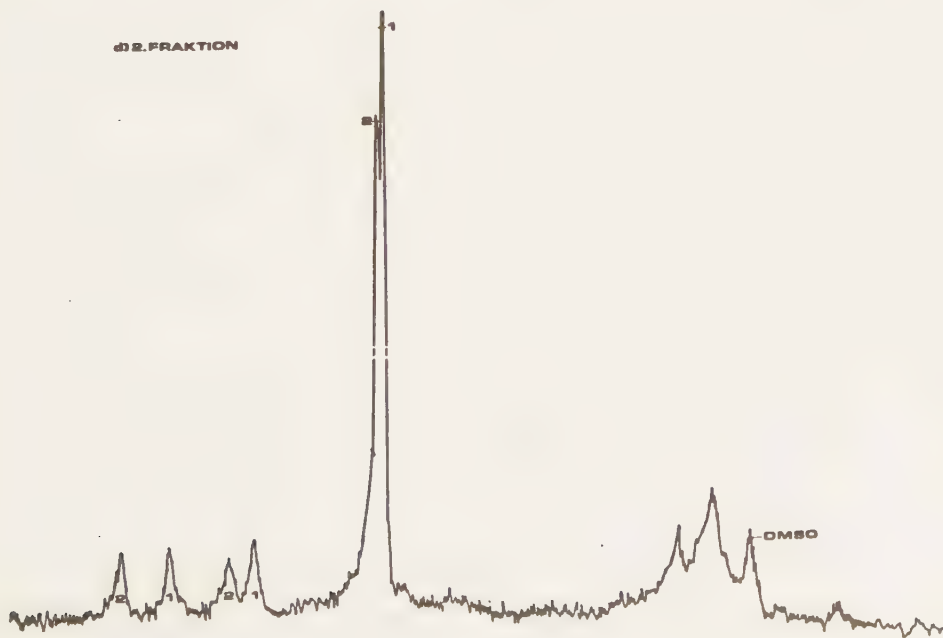
Abb. 10 Die ^1H -NMR-Spektren von 1i, DMSO- d_6 , 60MHz



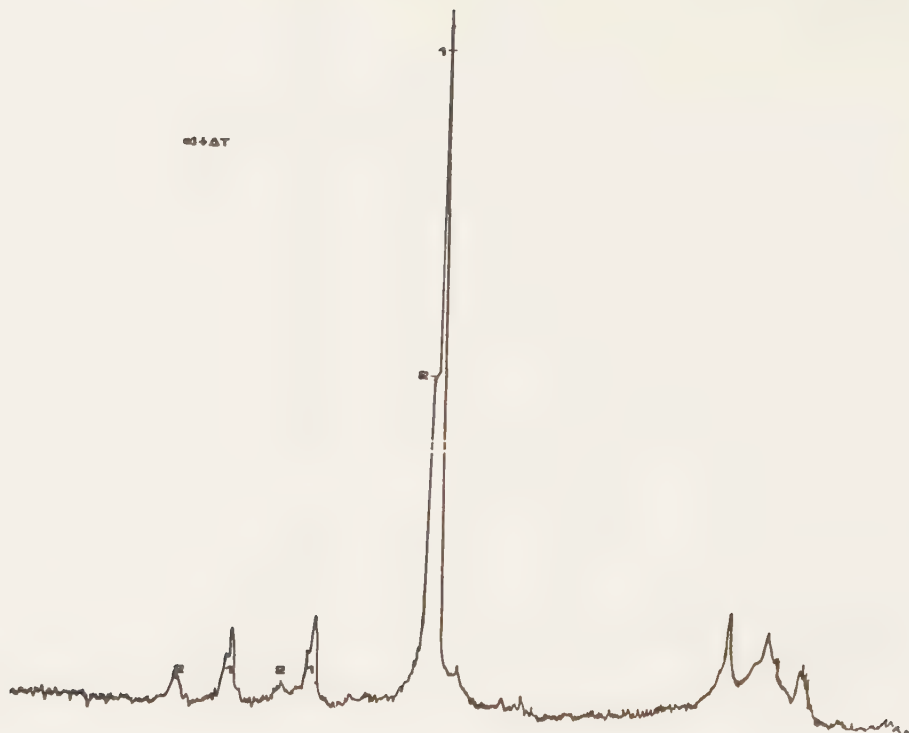
0.1 + AT



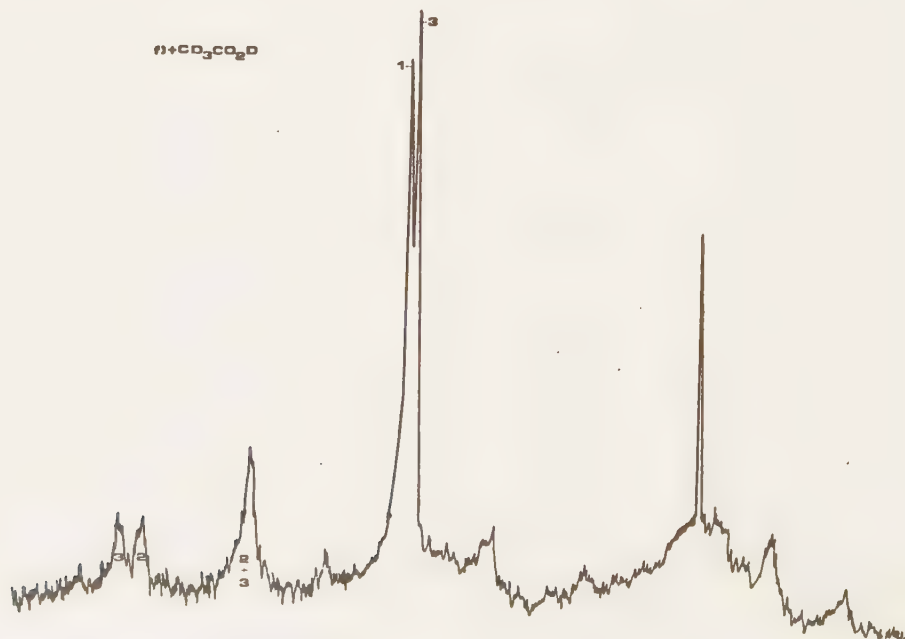
0.2 FRAKTION



CH_3COCH_3



CH_3COCH_3



Bei der Kristallisation von 1i wurden zwei Fraktionen isoliert, die sich in ihren CD- und ^1H -NMR-Spektren unterscheiden. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum (Abb.10a) kann man entnehmen, daß die 1. Fraktion aus einem Gemisch von zwei Verbindungen besteht, die im folgenden mit 1i/1 und 1i/2 bezeichnet werden. Die Signale von 1i/1 sind in Abb.10 mit 1 gekennzeichnet, die von 1i/2 mit 2. Die 2. Fraktion (Abb.10d) ist ebenfalls ein Gemisch von 1i/1 und 1i/2, allerdings in einem anderen Konzentrationsverhältnis. 1i/1 und 1i/2 lassen sich durch Erwärmen ineinander überführen (vgl. Abb.10a, b, c mit d, e).

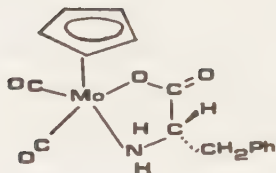
Die Hochtemperaturspektren beider Fraktionen werden bei etwa 100°C (60MHz , $\text{DMSO}-d_6$) identisch und zeigen ein C_5H_5 -Signal ($5,66\text{ ppm}$), zwei Absorptionen für die Imidazol-Protonen ($7,45$; $6,75\text{ ppm}$) und eine breite Methylen-Protonen-Resonanz ($2,85\text{ ppm}$). Die leichte Umwandelbarkeit* von 1i/1 und 1i/2 und umgekehrt macht wahrscheinlich, daß es sich um Konformere handelt.

Die CD-Spektren der strukturanalogen Aminosäurekomplexe 1d, f, g, h und j sind außerordentlich ähnlich. Die Spektren von 1i fallen dagegen völlig anders aus. Die IR-Spektren von 1i sind wiederum typisch für einen über das Glycin-gerüst gebundenen Histidinrest (Tab.2). Sie weisen allerdings Banden auf, die für starke Wasserstoffbrücken-Bindungen sprechen. Starke Wasserstoffbrücken bei Aminosäure-chelatkomplexen mit freien Carboxylgruppen wurden beschrieben [1].

Säurezugabe führt zur Trennung der Wasserstoffbrücken und zur Protonierung der Iminogruppe des Imidazols. Die Absorptionen der protonierten Species sind in Abb.10f mit 3 charakterisiert. Eine Struktur kann wegen der teilweise widersprüchlichen Ergebnisse nicht zugeordnet werden.

* ab 40°C werden die ersten Veränderungen in ^1H -NMR sichtbar

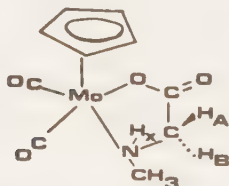
1j



Das Aufspaltungsmuster der Methylengruppe in 1j konnte nicht genügend aufgelöst werden (theoretisch 8 Linien für jedes Diastereomere), um eine Beurteilung der Diastereomerenverteilung zu gestatten. Dagegen findet man für die C_6H_5 -Protonen ein scharfes Singulett.

Aus dem Spektrum von 1n ist ersichtlich, daß die C_6H_5 -Protonen der N-Benzylgruppe in der "oberen" und "unteren" Position eine unterschiedliche chemische Verschiebung erfahren. Einen solchen Effekt dürften wir wohl auch in dem Fall einer C-gebundenen Benzylgruppe erwarten. Möglicherweise erfolgt hier die Koordination von L-Phenylalanin an $(\pi-C_5H_5)(CO)_3MoCl$ stereospezifisch.

1k

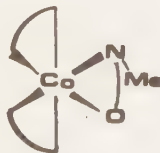


Bei Koordination an ein Metall wird der Stickstoff N-substituierter Aminosäuren wie z.B. Sarkosin asymmetrisch. Dieses Phänomen wurde zuerst von Meisenheimer an dem Komplex $[Co(en)_2(sarO)]^{2+}$ [27] untersucht. Seitdem ist an vielen Beispielen gezeigt worden, daß die Konfiguration des asymmetrischen, koordinierten Stickstoffs des Sarkosins durch die Konfiguration des Metallkomplexes bestimmt wird [28,29,30,31].

Die N-Methyl-Protonen koppeln mit dem N-gebundenen Proton und man findet im ^1H -NMR ein Dublett für die N-Methylgruppe des Sarkosins. Tauscht man das N-gebundene Proton gegen Deuterium aus, so geht das Methyl dublett in ein Singulett über. Wasserstoff-Deuterium-Austausch wurde an den Verbindungen $[\text{Mo}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{sarO}]^+$ [1], $[\text{Pt}(\text{sarO})\text{Cl}_2]^-$ [23] und $\text{D-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{sarO}]^{2+}$ [32] durchgeführt. Während die ersten beiden Verbindungen aus Enantiomeren bestehen, kann der Kobaltkomplex theoretisch in zwei diastereomeren Formen auftreten (6a und 6b). Die stereospezifische Koordination von Sarkosin an die $\text{D-}[\text{Co}(\text{en})_2]^-$ -Einheit wird durch NMR-Messungen belegt [32].



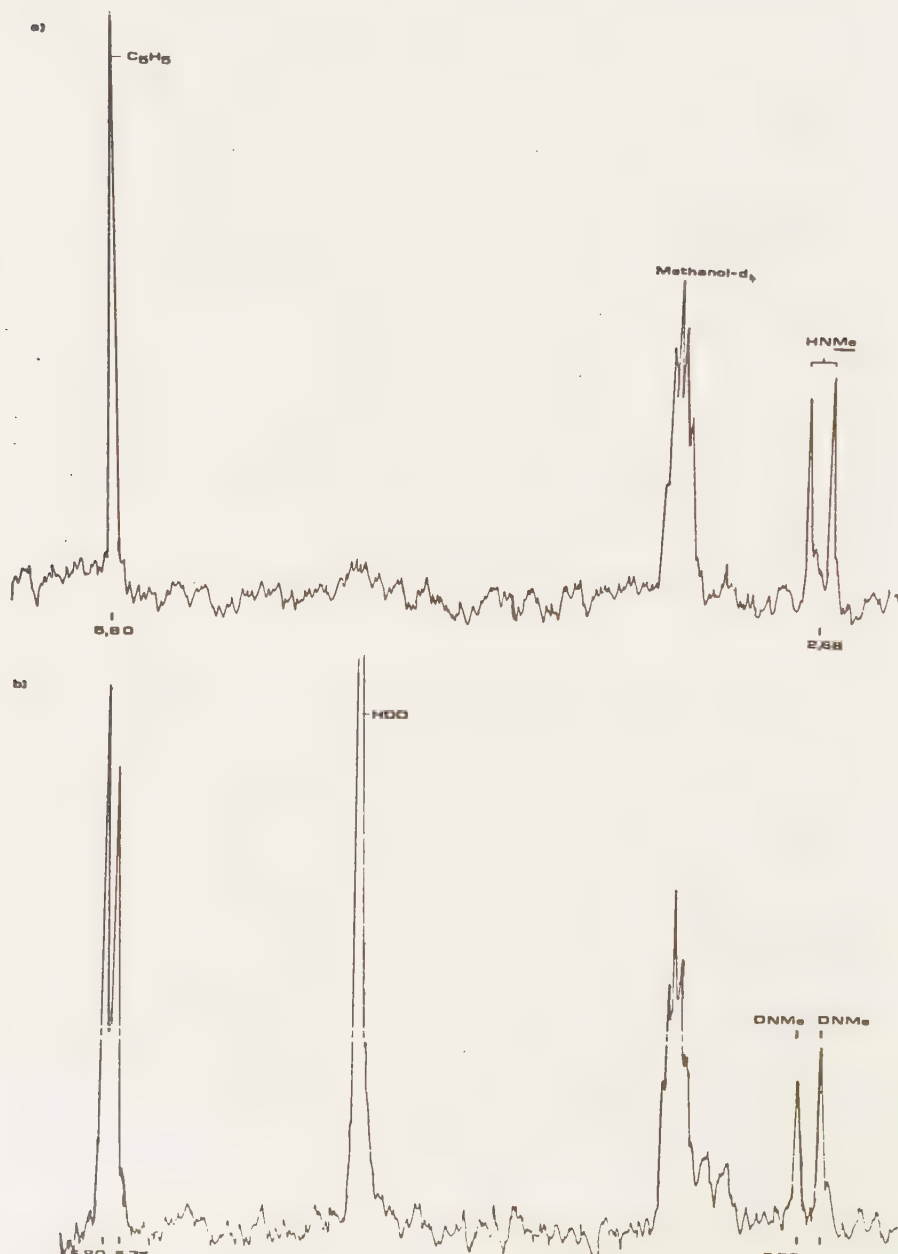
6a



6b

Die Umgebungen der N-Methyl-Gruppen in 6a und 6b sind nicht äquivalent. Ein Gemisch von 6a und 6b sollte im ^1H -NMR durch zwei Methyl dubletts repräsentiert sein; es wird jedoch nur eines beobachtet. Für die deuterierte Species wird nur ein DNCH_3 -Singulett gefunden. Das ^1H -NMR-Spektrum von 1k zeigt ein scharfes C_5H_5 -Protonen-Signal bei 5,80 ppm und ein Dublett für die Methylgruppe des Sarkosins bei 2,68 ppm, $J=6\text{Hz}$ (60MHz, in CD_3OD). Daraus schließen wir, daß die Koordination von Sarkosin stereospezifisch erfolgt. Bei Wasserstoff-Deuterium-Austausch fällt das Dublett bei 2,68 ppm zu einem Singulett bei 2,68 ppm zusammen. Gleichzeitig taucht ein neues Singulett bei 2,78 ppm und ein zweites C_5H_5 -Signal bei 5,75 ppm auf (siehe Abb.11).

Abb. 11 ^1H NMR von 1k, 60MHz: a) in CD_3OD , b) nach Zugabe von $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$



Die Deuterierung verläuft unter Racemisierung am Stickstoff [vgl. 3d], wobei das zweite Diastereomere entsteht.

Abb.12 H-D-Austausch und Racemisierung von 1k*



Die beiden Singulets der nichtäquivalenten Methyl-Protonen in den N-deuterierten, diastereomeren Komplexen haben bei 60MHz einen Abstand von 6Hz. Im 100MHz-Spektrum rücken sie 10Hz auseinander. Das Auftreten der beiden Signale kann also nicht auf eine Kopplung zurückzuführen sein.

Die diastereomeren Komplexe 1k unterscheiden sich auch in ihren C_5H_5 -Resonanzen.

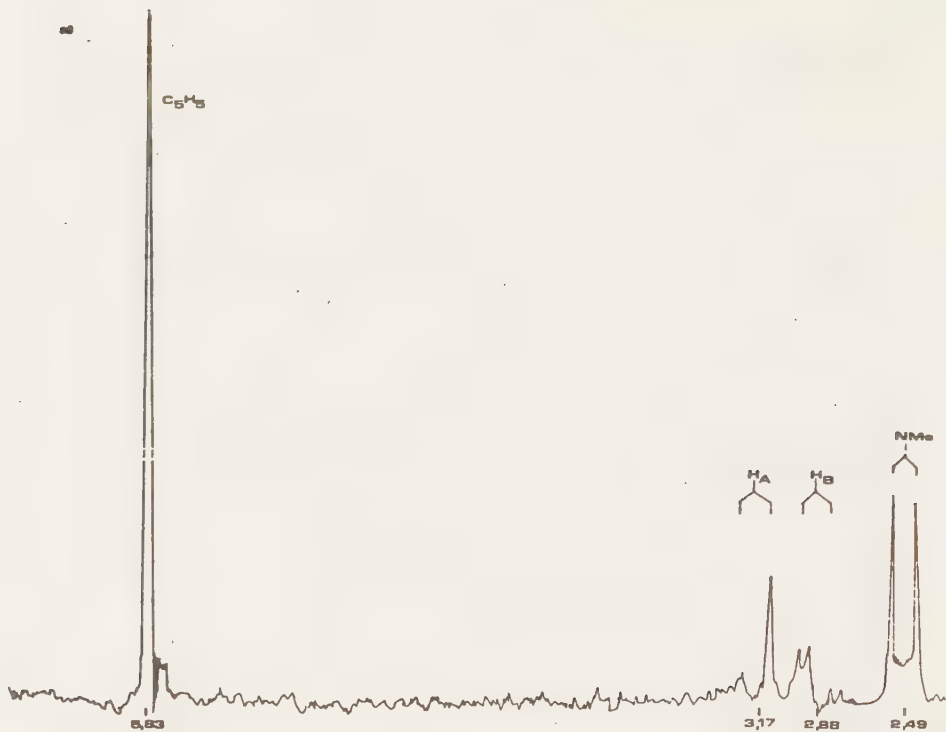
Der deuterierte Komplex wurde nach Aufnahme des NMR-Spektrums isoliert. Das IR-Spektrum zeigt wie erwartet eine ND-Absorption bei 2360 cm^{-1} (KBr) und das typische Absorptionsmuster der $(\pi-C_5H_5)(CO)_2Mo$ -Aminosäure-Komplexe. Damit ist es ausgeschlossen, daß eine Zersetzung der Komplexe für die Veränderung der 1H -NMR-Spektren verantwortlich ist.

Das NMR-Spektrum von 1k in $DMSO-d_6$ entspricht dem in Methanol- d_4 aufgenommenen. Nach dem Zusatz von $H_2O/NaOH$ (siehe Abb.13) läßt sich die Bildung des diastereomeren Komplexes in 1HNMR verfolgen. Man beobachtet zwei C_5H_5 -Absorptionen und ein scheinbares Triplet für die N-Methyl-Protonen, das aus zwei überlagerten Dubletts besteht.

Die CH_2 -Protonen in 1k sind der AB-Teil eines ABX-Systems, in dem X das N-Proton ist. Das AB-Quartett wird

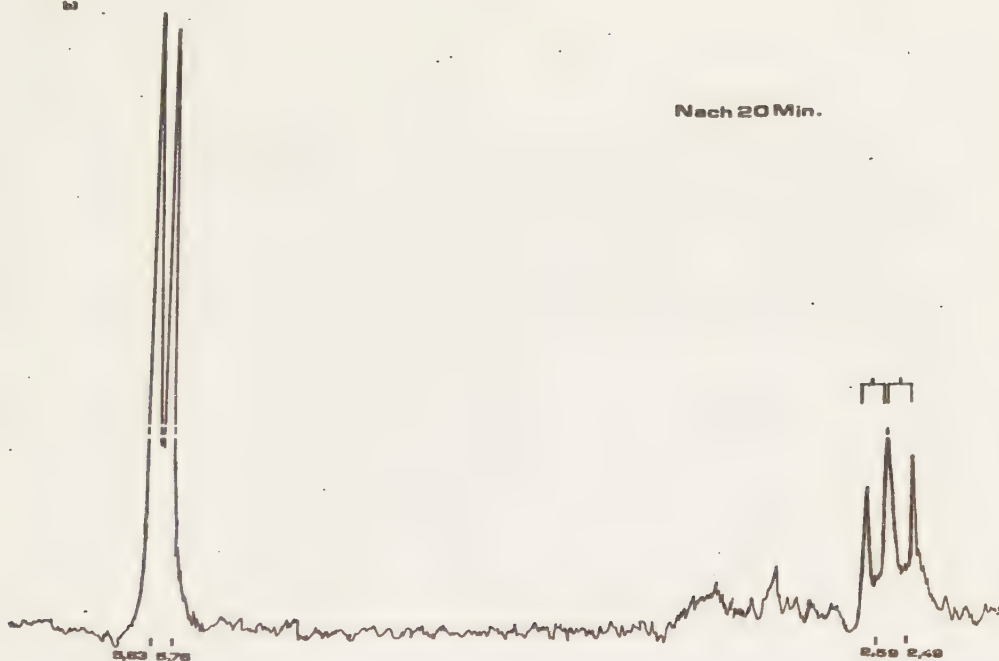
* Ein alternativer Mechanismus mit Protonierung am N erscheint unwahrscheinlich, weil die Deuterierung im basischen Milieu erfolgt. Zudem ist die Öffnung des Chelatrings energetisch ungünstig.

Abb. 13 ^1H -NMR von 1k, 60MHz; a) in 100 % DMSO-d_6 ,
b) nach Zugabe von $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$



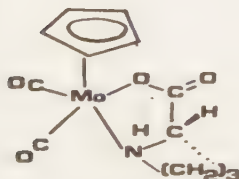
Nach 1 Min.





aufgespalten durch Kopplung mit X, wobei die Kopplungskonstante der cis-ständigen Wasserstoffe H_A und H_X verschieden von der der transständigen Wasserstoffe H_B und H_X sein sollte. In der Tat findet man diesen Effekt auch im Spektrum von 1k (siehe Abb.13a). $J_{H_A H_X}$ ist sehr klein und wird nicht beobachtet. $J_{H_B H_X}$ beträgt 3Hz.

11



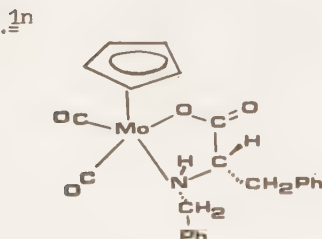
Der sterisch anspruchsvolle tetraedrische Stickstoff in den Komplexen N-substituierter Aminosäuren ist dem Metallatom und dem Cyclopentadienylring signifikant näher benachbart als z.B. das asymmetrische Zentrum im koordinierten Alanin(1d). Deshalb

beobachten wir für die diastereomeren Sarkosin-Komplexe 1k zwei C_5H_5 -Absorptionen, für das Diastereomergemisch der Komplexe 1d jedoch nur eine C_5H_5 -Resonanz.

Im 1H -NMR des Prolinkomplexes 1l erscheinen ein scharfes C_5H_5 -Protonen-Signal und komplexe Multipletts für die Alkyl-Wasserstoffe. Nach dem oben erwähnten Kriterium kann man annehmen, daß 1l stereospezifisch gebildet wird.

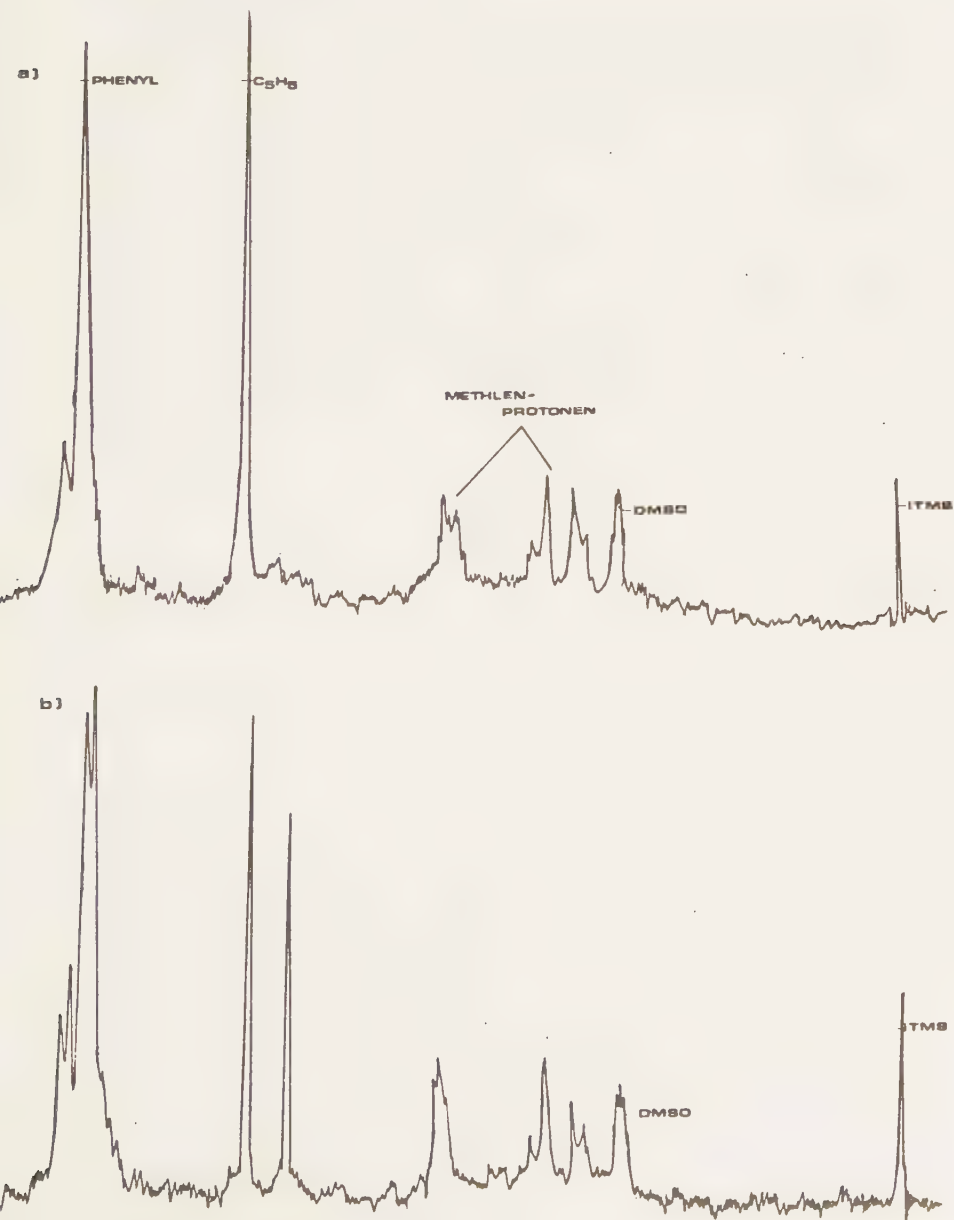
Prolin ist verglichen mit anderen Aminosäuren besonders konfigurationsstabil. Bis auf Prolin racemisieren alle α -Aminosäuren in den Metallkomplexen $[(\pi-C_5H_5)_2Mo-Aminosäure]^+$ unter basischen Bedingungen [1]. Unter den zweizähligen Aminosäuren zeigt Prolin bei der Koordination an Metallkomplexe die höchste Stereoselektivität [32]. Die stereospezifische Bildung eines Kobalt-L-Prolin-Komplexes wurde beschrieben [4].

1m
Die Komplexe 1l und m sind enantiomer und unterscheiden sich nicht in ihren NMR-Spektren.



Eine voluminöse Seitengruppe am Stickstoff koordinierter Aminosäuren erhöht die Stereoselektivität entscheidend. Davankov et.al. ermittelten beachtliche stereoselektive Effekte in tetraedrischen Kupfer(II)-Komplexen mit N-Benzyl-Valin [34]. Über eine stereospezifische Koordination von N-Benzyl-Glycin an Äthylendiamin-Kobalt-Komplexe und Untersuchungen über den stereoselektiven H-D-Austausch an der Methylengruppe des koordinierten N-Benzyl-Glycins wurde kürzlich berichtet [35].

Abb. 14 ^1H -NMR von 1n, 60MHz a) in DMSO-d_6 b) nach Zusatz von $\text{CD}_3\text{ONa/CD}_3\text{OD}$



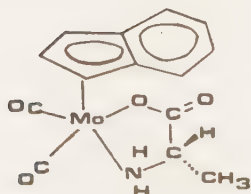
Das Spektrum von 1n (Abb.14a) zeigt ein C_5H_5 -Signal und ein Signal für die Phenylgruppen (d.h. die beiden Phenylsignale fallen zufällig zusammen). Dieses Spektrum ist im Einklang mit der erwarteten stereospezifischen Koordination. Bei Zusatz von Base treten weitere Resonanzen für die N-Benzylprotonen und ein zweites Signal für die C_5H_5 -Protonen auf. Diese Signale ordnen wir dem Diastereomeren zu, das unter Inversion am Stickstoff entsteht. Nach dem Intensitätsverhältnis der Signale stellt sich im Gleichgewicht bei $25^\circ C$ ein Diastereomerenverhältnis von 2 : 1 ein.

Aus dem Konzentrationsverhältnis der beiden Diastereomeren ergibt sich nach [16,36]

$$\Delta G = -RT \ln K ; K = 2$$

nur eine sehr kleine Energiedifferenz von $0,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ zwischen den beiden Diastereomeren.

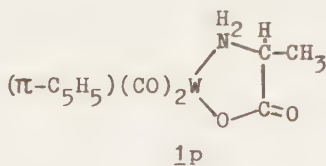
10



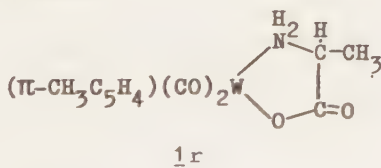
Die Verbindung $(\pi-C_9H_7)(CO)_2Mo-L-alaO$ wurde dargestellt, um den Einfluß des sterisch sicherlich anspruchsvolleren Indenyls gegenüber Cyclopentadienyl zu prüfen. Leider mißlang der Versuch, ein brauchbares 1H -NMR-Spektrum aufzunehmen.

3b) Analoge Wolframkomplexe

Die Umsetzung von Natrium-L-alaninat mit $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WCl}$ in Methanol führt zu dem 1p analogen Wolframkomplex 1p.



Die Verbindung 1r ist durch Reaktion von $(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_3\text{WCl}$ mit Natrium-L-alaninat zugänglich. In 1r sollte die sterische Wechselwirkung zwischen der Aminosäureseitengruppe und dem Methylcyclopentadienylnring die Diastereomerenverteilung nachhaltig beeinflussen.



Tab.4 Charakteristische Daten der Verbindungen
1p und 1r

IR-Absorptionen (cm^{-1})

	νNH_2	$\nu(\text{M})\text{CO}$	$\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$
<u>1p</u>	3220, 3110 ^{a)}	1945, 1840 ^{b)}	1620 ^{a)}
<u>1r</u>	3220, 3133 ^{a)}	1942, 1840 ^{b)}	1637 ^{a)}

a) in KBr; b) in MeOH

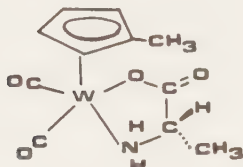
¹H-NMR (i-TMS, 60MHz, in ppm)

<u>1p</u>	5,97s(C ₅ H ₅)(5); 1,18d und 1,16d(CH ₃)(3), J=7Hz ^{c)}
<u>1r</u>	5,83, 5,12m(C ₅ H ₄)(4); 2,88m(CH)(1); 1,73s(CH ₃ -C ₅ H ₄)(3); 1,14d(CH ₃)(3), J=7.Hz ^{c)}

c) in DMSO-d₆; Zahl in Klammern = Relative Intensität.

Die beiden Methyldubletts im ^1H -NMR-Spektrum von 1p zeigen, daß sich die diastereomeren Komplexe $R_W^L\text{ala}$ und $S_W^L\text{ala}$ gebildet haben. Das Diastereomerenverhältnis beträgt ca. vier zu drei.

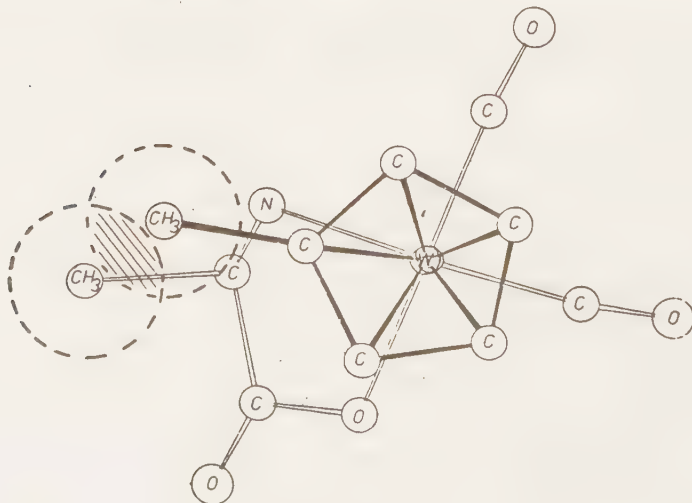
1r



Im Spektrum der Verbindung 1r beobachtet man im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Fällen für die Methylprotonen der Seitengruppe des Aminosäureliganden ein scharfes Dublett.

Bei den vorher beschriebenen Cyclopentadienylkomplexen sind Diastereomerengemische im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen. Im Falle von 1r sind die räumlichen Wechselwirkungen zwischen der Seitengruppe der Aminosäure und dem π -gebundenen, substituierten Ringsystem größer. Mit Hilfe der Röntgenstrukturdaten von 1f wurde die Struktur des Diastereomeren $R_W^D\text{ala}$ konstruiert*.

Abb.15 Konstruierte Struktur von 1r in d.Konfiguration $R_W^D\text{ala}$ *



* $R_W^D\text{ala}$ ist enantiomer zu $S_W^L\text{ala}$. Die sterischen Überlegungen gelten deshalb genauso für $S_W^L\text{ala}$.

In Abb.15 wird die Überlappung der Wirkungskreisradien der Methylgruppen von 1f deutlich sichtbar. Danach sollte man erwarten, daß die Differenz der chemischen Verschiebungen der α -Methylgruppen von $R_W^{L_{ala}}$ und $S_W^{L_{ala}}$ gegenüber den Diastereomeren von 1d zunimmt. Dies ist jedoch nicht der Fall*. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Existenz zweier diastereomerer Verbindungen im Verhältnis 1 zu 2.

3c) Die Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektren

Bei höheren Temperaturen (80°C , DMF) epimerisieren die Komplexe $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-L}')$. Die Kinetik der Epimerisierung, die über eine trigonale Bipyramide verläuft, ist gemessen worden [6].

Dagegen ist bei Hochtemperatur- ^1H -NMR-Messungen (100°C , Dioxan) der strukturanalogen β -Aminoacyl-Komplexe keine Veränderung beobachtet worden [11].

Im Rahmen dieser Arbeit sind die Hochtemperatur-Spektren der Verbindungen LMo-L-proO (1l), LMo-2-Methyl-alaO (1b), LMosarO (1k), LMo-L-alaO (1d), LW-L-ala (1p), $(\text{L}'=(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2)$, $(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{W-L-alaO}$ (1r) und LMo-L-hisO von 40° bis 120° in DMSO-d_6 aufgenommen worden.

Die Verbindung 1l zeigt bis auf einen gleichförmigen, temperaturabhängigen Shift (60°C : 5,62(C_5H_5); 120°C : 5,50(C_5H_5)) keinerlei Anzeichen einer Umlagerung.

Im Falle einer pentatopalen Gerüstumlagerung der Verbindung 1b würden die beiden Methylgruppen im Übergangszustand äquivalent sein. Wenn die Umlagerungsfrequenz bei Temperaturerhöhung in den Bereich der Shiftdifferenz (in Hz) der beiden Methylgruppen fällt, müßte im Hochtemperatur-NMR-Spektrum eine Verbreiterung der Signale bemerkbar werden [25,31]. Würde die Epimerisierung sehr rasch verlaufen, dürfte man ein Singulett für beide Methylgruppen erwarten. Das Spektrum von 1b bleibt jedoch unverändert.

* Die Methyl dubletts der Diastereomeren fallen bei 60MHz zufällig zusammen.

Das bedeutet, die Epimerisierung muß, wenn sie überhaupt stattfindet, langsam ablaufen. Bei 1l läge dann jedoch das Epimerisierungsgleichgewicht ganz auf einer Seite.

Die Veränderung im Hochtemperaturspektrum von 1k (ab 50°C, Gleichgewicht bei 110°C erreicht) werden nicht durch eine pentatopale Gerüstumlagerung verursacht, sondern durch eine basenkatalysierte Racemisierung am Stickstoff. Als Base können katalytische Spuren von Wasser oder das DMSO selbst wirken. Bei Zugabe von NaOH tritt die Equilibrierung augenblicklich ein. Die HT-Spektren sind identisch mit denen in Abb.13 dargestellten Spektren.

Bei keiner der Verbindungen 1d, 1p und 1r sind Veränderungen im Bereich der Methylprotonen zu beobachten.

Über die HT-Spektren von 1i wurde schon im Kapitel 3a berichtet.

4) ¹³C-NMR-Spektren [37]

Die ¹³C-NMR-Signale im Spektrum von (π-C₅H₅)(CO)₂MoglyO (1a) lassen sich auf Grund von Vergleichsdaten einwandfrei zuordnen [38,39]

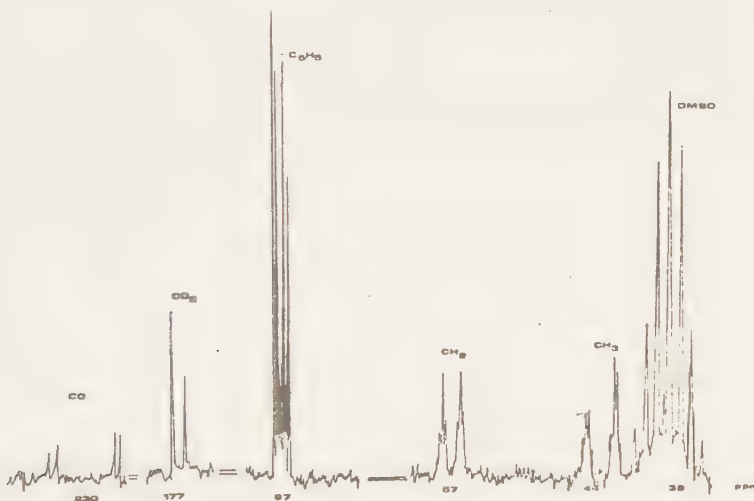
Tab.5 ¹³C-NMR-Daten von 1a, d, k

<u>1</u>	(in ppm, iTMS, DMSO-d ₆ , 22,63 MHz)
a	232,3(CO); 230,4(CO); 178,5(CO ₂); 97,2(C ₅ H ₅); 44,5(CH ₂)
d*	178,5(CO ₂); 96,9(C ₅ H ₅); 52,0(α-CH); 51,0(α-CH); 19,1(CH ₃)
k	233,9(CO); 233,3(CO); 228,7(CO); 228,3(CO); 176,9(CO ₂); 175,9(CO ₂); 97,8(C ₅ H ₅); 97,1(C ₅ H ₅); 57,8(CH ₂); 56,4(CH ₂); 46,1(CH ₃); 43,8(CH ₃)
r	260,7(CO); 260,3(CO); 258,0(CO); 256,1(CO); 180,5(CO ₂); 180,1(CO ₂); 103,7, 103,4; 89,0 88,0; und 87,3, 86,5(C ₅ H ₄); 52,0(α-CH); 50,9(α-CH); 19,2, 19,0(CH ₃); 13,5(Cp-CH ₃)

* Die CO-Resonanzen konnten wegen des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses nicht eindeutig zugeordnet werden.

Die Diastereomeren von 1d unterscheiden sich im ^{13}C -NMR-Spektrum durch das Signal des α -Kohlenstoffatoms. In den diastereomeren Komplexen 1k sind die chemischen Verschiebungen aller Kohlenstoffatome verschieden. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe eines Off-Resonanz-Experimentes (Abb.16).

Abb.16 Off-Resonanz ^{13}C -NMR von 1k in DMSO



Man beobachtet je zwei Carbonyl-Resonanzen für jedes Diastereomere, zwei Signale für die Carboxyl-Kohlenstoffe, zwei für den Cyclopentadienylring, zwei für die Methylen-Gruppe und zwei für die Methylgruppe. Auch in diesem Fall begegnen wir getrennten Absorptionen für die α -Kohlenstoffatome in den diastereomeren Komplexen. Dies scheint ein empfindliches und einfaches Kriterium der optischen Reinheit in Aminosäurechelatkomplexen darzustellen.

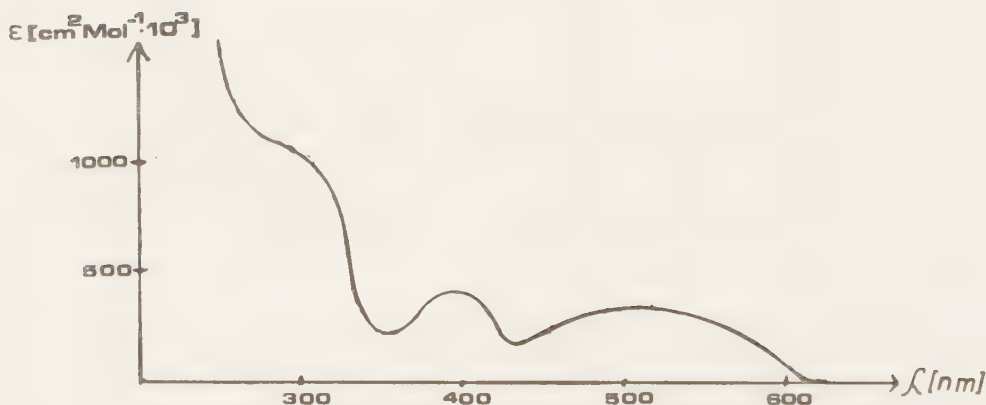
Die diastereomeren Wolframkomplexe 1r unterscheiden sich deutlich in den chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome. Aus den integralen Intensitäten ergibt sich ein Diastereomerenverhältnis von 1 zu 2.

5) CD-Spektren

Zur Charakterisierung der absoluten Konfiguration von Metallkomplexen wird die CD-Spektroskopie in immer stärkerem Maße herangezogen [40].

CD-Absorptionen sind durch drei Größen gekennzeichnet: Die Wellenlänge, die Elliptizität und das Vorzeichen. Die Wellenlängenbereiche, in denen man CD-Effekte erwarten darf, lassen sich aus den UV-Spektren entnehmen. UV-Absorptionen sind die notwendigen aber nicht hinreichenden Bedingungen für das Auftreten von CD-Banden. Abb.17 zeigt das für die α -Aminosäurekomplexe 1 typische UV-Spektrum*.

Abb.17 UV Spektrum von 1a,d,e,f,g,j,m



Auch in den CD-Spektren sollte man daher drei Bereiche unterscheiden können. Aminosäuren mit aliphatischer Seitengruppe absorbieren unter 200 nm. Für aromatische Aminosäuren findet man schwache Übergänge zwischen 200 und 300 nm. Der $n-\pi^*$ -Übergang der Carbonylgruppe erscheint etwa bei 210 nm. Das UV-Spektrum der Komplexe 1 wird unterhalb von 300 nm von Charge-Transfer-Banden beherrscht. Die Banden oberhalb von 300 nm lassen sich Molybdän d-d-Übergängen zuordnen. Die

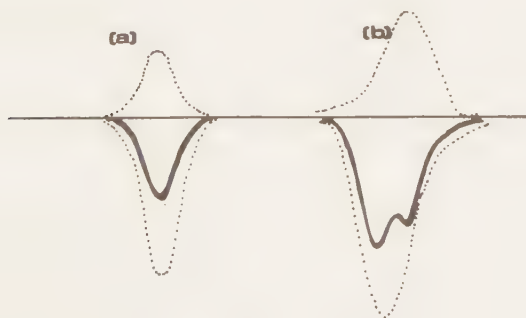
* schematisch

Rotatorstärke (Fläche unter einer Bande) und das Vorzeichen eines Cotton-Effekts lassen sich für Verbindungen einer homologen Reihe voraussagen.

Es ist bis jetzt noch nicht befriedigend gelungen, CD-Spektren von Metallkomplexen zu berechnen, von denen noch keine Referenzspektren analoger*Verbindungen bekannter Konfiguration vorliegen [25]. Semiempirische Methoden (Oktandenregel etc.), die es erlauben, das Vorzeichen von Cotton-Effekten für bestimmte elektronische Übergänge vorauszusagen, sind bekannt [41,42].

Oft läßt sich die Absorptionsbande eines berechneten Übergangs nicht einfach auswerten, da die Separation überlagerter CD-Banden in vielen Fällen mit großen Fehlern behaftet ist (Abb.18).

Abb.18 CD-Kurven, die sich aus der Überlagerung eines positiven und eines negativen Cotton-Effekts ergeben



* Als analoge Komplexe sind hier solche zu verstehen, bei denen die Metall-Ligand-Bindungen über die gleichen Atome erfolgen. Diese Atome müssen in der gleichen Hybridisierung vorliegen. Die Komplexe sollen die gleiche oder höhere Symmetrie aufweisen (diese Bedingungen sind hinreichend aber nicht notwendig).

Eine ungestörte CD-Bande entspricht einer Gauß-Kurve. Weicht der Kurvenverlauf davon ab, so lassen sich manchmal die einzelnen übereinanderliegenden Banden als Summe Gauß'scher Kurven nachkonstruieren [43].

CD-Spektren von Cyclopentadienyldicarbonyl-Molybdän-Komplexen mit N,O gebundenen Liganden sind noch nicht beschrieben.

Die CD-Spektren der einfachen L-Aminosäurekomplexe 1d, f, g, i und r besitzen einen charakteristischen Kurvenverlauf (Abb.19): Einen intensiven positiven Cotton-Effekt zwischen 250 und 300 nm und eine breite negative Absorption bei 500 nm. Diese CD-Absorptionen treten immer mit L-Aminosäureliganden auf. Die Kurve des zu 1g enantiomeren D-Aminosäurekomplexes 1h verläuft spiegelbildlich zu der Kurve der L-Aminosäureverbindung.

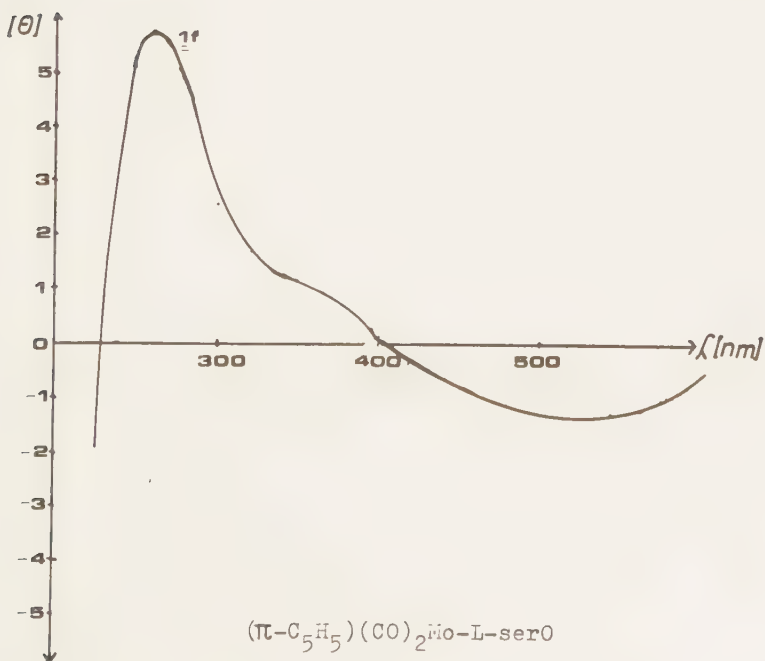
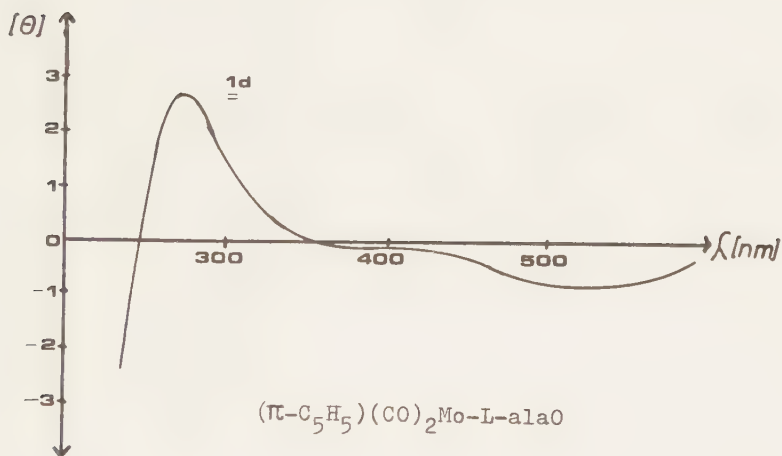
Das Spektrum von $(\pi-C_5H_5)(CO)_2Mo-L-proO$, 11, ist völlig verschieden von denen der eben erwähnten L-Aminosäurekomplexe (Abb.18). In den CD-Spektren von anderen Metallkomplexen des Prolins begegnen wir demselben Phänomen:

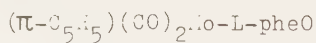
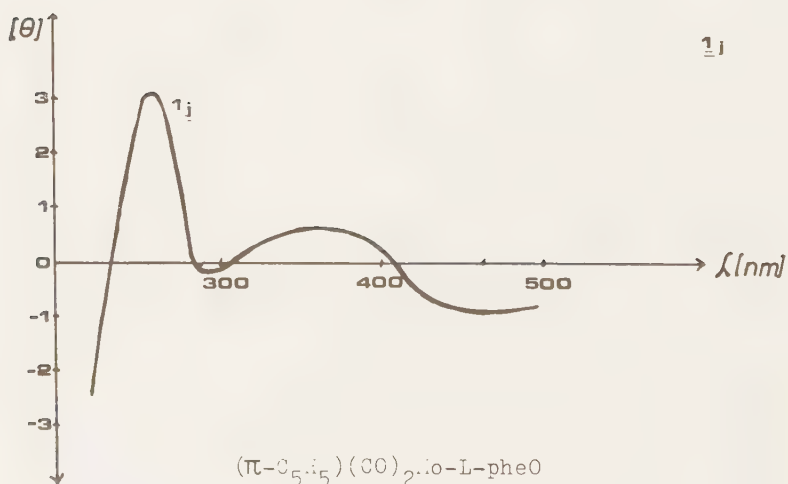
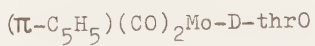
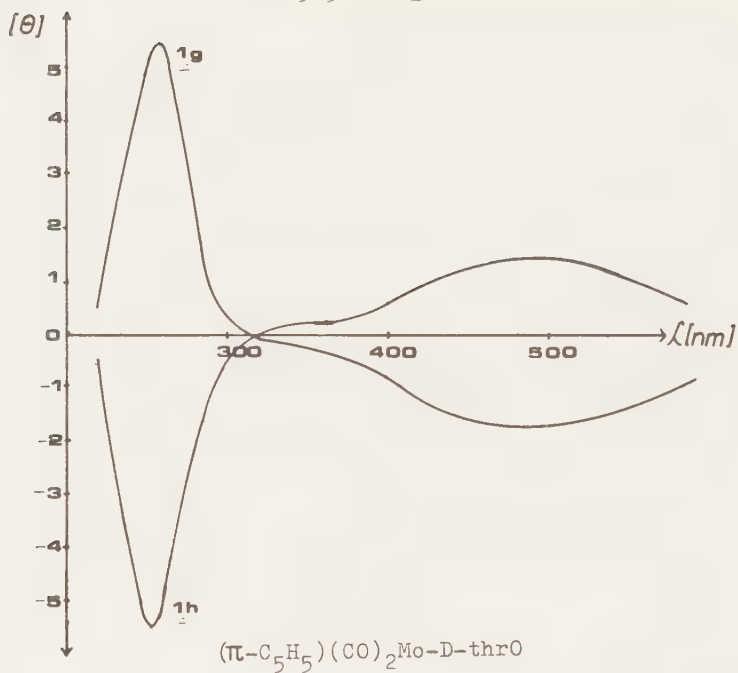
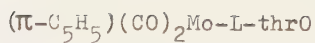
Die CD-Spektren einer Serie von $Cu(L-\alpha-Aminosäure)_2$ zeigen für die d-d-Übergänge des Kupfers einen negativen Cotton-Effekt für alle zweizähligen L-Aminosäuren bis auf L-Prolin. In diesem Fall ist die Bande positiv [44].

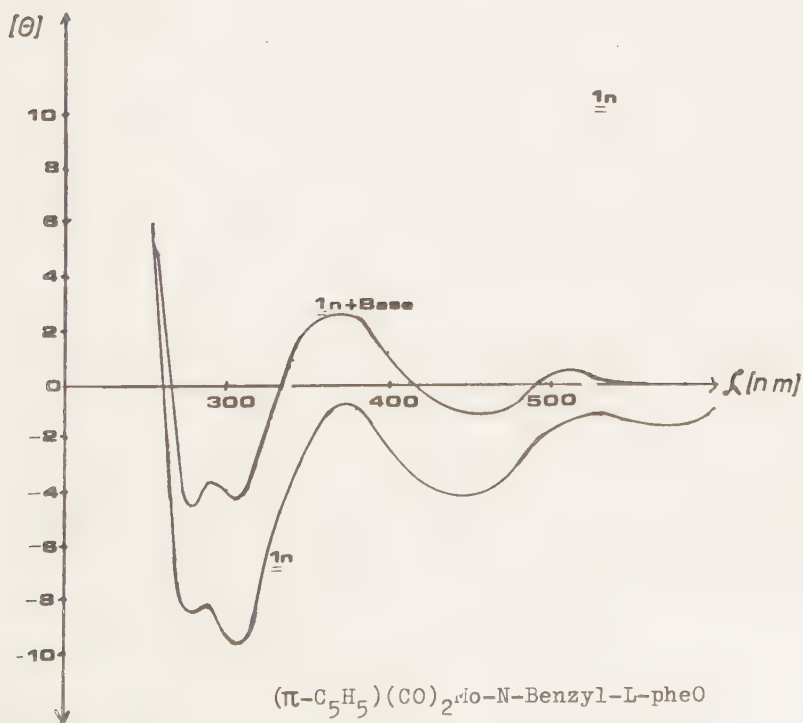
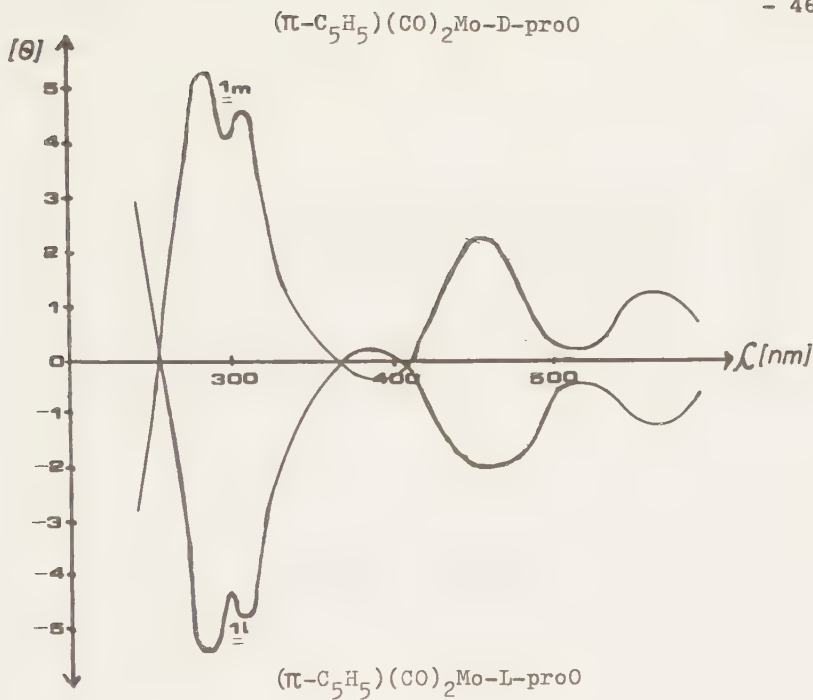
In den Komplexen des Typs $[Co(NH_3)_4-\alpha-Aminosäure]^{2+}$ sind die Vorzeichen des stärksten Cotton-Effekts für L-alaO, L-leuO etc. negativ, aber positiv für L-proO [45].

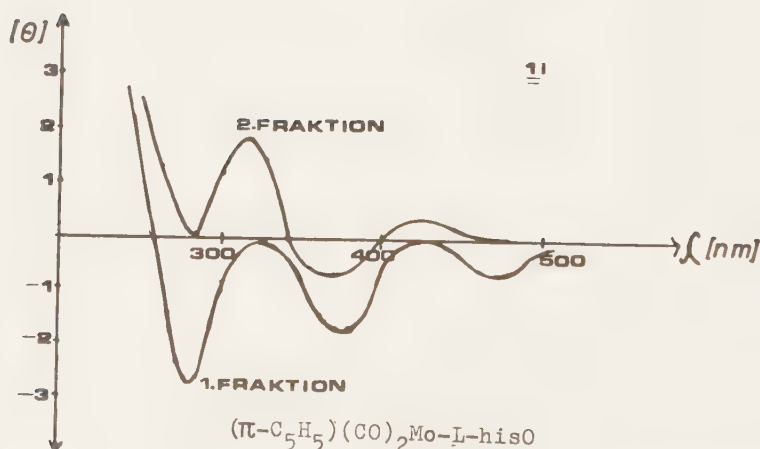
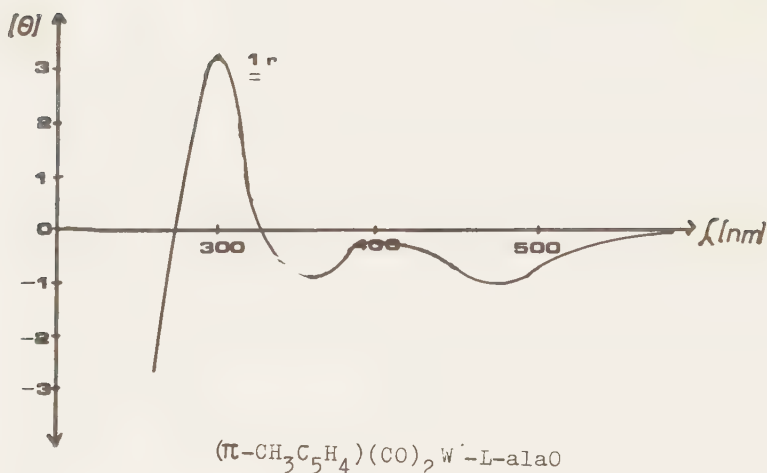
Yasui [44] erklärt diese Anomalie mit der stereospezifischen Koordination von L-Prolin an das Metall. Der Stickstoff der Aminosäure ist ein zusätzliches asymmetrisches Zentrum, das die CD-Übergänge beeinflusst. Diese Begründung ist als nicht ausreichend bezeichnet worden [45]. Im folgenden werden unsere Ergebnisse dargestellt, die diese Kritik widerlegen.

Abb.19 CD-Spektren von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{Aminosäure})$









Alle Spektren in abs.MeOH, 1mm Zelle, 26°C, 1-5 mg/ml,
 $[\theta]$ = molare Elliptizität, angegeben in $[\text{Grad}\cdot\text{cm}^2/\text{Dezimo}] \cdot 10^{-3}$,
 Cary 60 Spectropolarimeter mit Cary 6002 CD-Zusatz (Varian,
 Manrovia, U.S.A.)

Die Verbindung $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo-N-Benzyl-L-pheO}$, 1n, und der L-Prolinkomplex 1l enthalten die gleiche Anzahl von Asymmetriezentren, die jeweils die gleiche Konfiguration aufweisen. Wie Abb.19 zeigt, sind die CD-Spektren von 1n und 1 völlig analog.

Eine zusätzliche Asymmetrie, wie sie durch die Konformation des Pyrrolidinringes beim Prolin möglich ist, ist bei 1n ausgeschlossen.

Der Kurvenverlauf des negativen Cotton-Effekts bei 300 nm der Verbindungen 1n und 1 erinnert an einen in Abb.18 dargestellten Kurvenzug, der durch Überlagerung eines positiven und eines negativen Cotton-Effekts zustande gekommen ist.

Wir nehmen an, daß die für Komplexe mit L-Aminosäureliganden typische positive Absorption bei ca.300 nm unter einem starken negativen Cotton-Effekt verborgen liegt. Versetzt man die methanolische Lösung von 1n mit Base* (CH_3ONa) und nimmt das CD-Spektrum auf, so findet man (Abb.19) eine Abnahme der molaren Elliptizität dieses Cotton-Effekts um etwa die Hälfte. Dies weist darauf hin, daß die negative Absorption bei 300 nm durch die Asymmetrie des N-Atoms bewirkt wird.

Da sich 1n und 1 in der Struktur nicht von den anderen Komplexen 1 unterscheiden, wird das abweichende CD-Spektrum allein durch den Einfluß des optisch aktiven Stickstoffs verursacht.

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo-L-hisO}$, 1i, zeigt eine CD-Kurve, die ebenfalls nicht in die Reihe der Kurven der L-Aminosäurekomplexe paßt. In diesem Fall gibt es keinen optisch aktiven Stickstoff, den man für den Kurvenverlauf verantwortlich machen kann - es sei denn man diskutiert den energetisch ungünstigen Siebenringchelate, der durch Koordination der NH_2 - und der NH -Gruppe des Histidins zustande käme. Erfolgt die Koordination des Histidins über die Aminogruppe

-
- * Wie unter Kapitel 3a beschrieben, tritt nach Zusatz von Base zu Lösung von 1n teilweise Racemisierung am optisch aktiven Stickstoff auf.

und den Iminostickstoff des Imidazolringes, so würde man für diesen Komplextyp ein von den oben erwähnten Kurven abweichendes, für N-N-Koordination charakteristisches CD-Spektrum erwarten. Da die verschiedenen Konformationen des Sechsrings (Abb.9) unterschiedliche Beiträge zur Asymmetrie des Metallkomplexes liefern, läßt es sich verstehen, daß die Kurve des Konformeren $\underline{1i/1}$ einen anderen Verlauf nimmt als die von $\underline{1i/2}$.

6) Reaktionen am Komplex

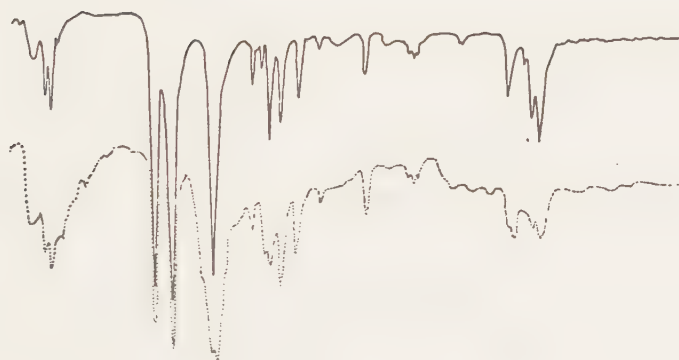
Die Koordination von α -Aminosäuren an Metallionen bewirkt u.a. eine Aktivierung des Wasserstoffs am α -Kohlenstoffatom. Dieser Effekt ist mit Hilfe von Isotopenaustausch (mit D_2O) [45] und Racemisierungsreaktionen gründlich untersucht worden. S.Akabori führte erstmals Aldolkondensationen an Kupfer-Glycinato-Komplexen aus, die zu β -Hydroxy-Aminosäuren führen [46].

Seitdem haben besonders japanische [47] und russische Arbeitskreise [48] über dieses Problem gearbeitet. Wohl fast alle Reaktionen, die man zur CC-Bindungsknüpfung an CH-aciden Verbindungen in der organischen Chemie verwendet, sind an Metallkomplexen von Aminosäuren oder von Aminosäurederivaten durchgeführt worden. Asymmetrische Synthesen von höheren Aminosäuren sind über die Substitution des Protons am α -C in optisch aktiven Glycinato-Metallkomplexen möglich [49]. Über die Reaktivität koordinierter Aminosäuren wurde vor kurzem zusammenfassend berichtet [50].

Es wurde versucht, $(\pi-C_5H_5)(CO)_2Mo-glyO$, $\underline{1a}$, mit Benzaldehyd in basischem Milieu zu dem entsprechenden β -Hydroxyphenylserinato-Komplex umzusetzen. Die elektronenreichen Cyclopentadienyldicarbonyl-Molybdän-Aminosäurekomplexe erweisen sich jedoch nicht besonders CH-acid. Protonabstraktion erfolgt bei $\underline{1a}$ ab pH 11, wie mittels H-D-Austausch festgestellt wurde. Bei diesem pH-Wert zersetzen sich die

Metallkomplexe bereits merklich. Aus der Reaktionslösung wurde ein olivgrüner Niederschlag isoliert, bei dem es sich nach IR-, Massenspektrum und Analyse [51] um eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{cpMoO}(\text{CO})]_3\text{CO}$ handelt.

Abb.21 IR-Spektren von 1d (KBr)



— 1d aus L-alaONa

..... 1d durch Decarboxylierung

Die Decarboxylierung von koordiniertem α -Aminomethylmalonat in dem optisch aktiven Dimethylträthylentetramin-Kobalt(III)Komplex liefert in guten optischen Ausbeuten den L-Alaninato-Komplex [52].

Diese elegante asymmetrische Synthese wurde wiederholt und gründlich studiert [53,54].

Die Umsetzung von α -Aminomethylmalonsäure mit $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCl}$ bei 60°C ergab in sehr geringen Ausbeuten den Alaninatokomplex 1d, der durch Vergleich der IR-Spektren identifiziert werden konnte (siehe Abb.21).

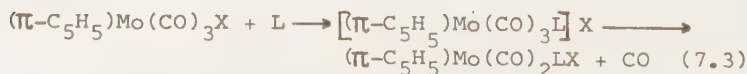
Die Aminosäureliganden lassen sich mit halbkonzentrierter Salzsäure vom Komplex abspalten.

7) Zum Reaktionsmechanismus

Die Kinetik und der Mechanismus der Substitutionsreaktion von Kohlenmonoxid in $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) durch nucleophile Phosphorliganden L ($\text{L}=\text{PPh}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$ etc.) sind von White und Mawby [55] untersucht worden. Sie geben für die Reaktion

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X} + \text{L} \xrightarrow{\Delta} (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{LX} + \text{CO} \quad (7.1)$
einen dissoziativen Mechanismus ($\text{S}_{\text{N}}1$) an. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe $\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ wurde mit der Zunahme der Stärke der Mo-CO-Bindung in dieser Richtung erklärt. Dagegen fanden E.O.Fischer und Mitarbeiter [56], daß das Nucleophil NH_3 den Chloro-Liganden in $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCl}$ verdrängt:

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl} + \text{NH}_3 \xrightarrow{-30^\circ} [(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{NH}_3]\text{Cl} \quad (7.2)$
Diese Verbindung ist nur bei tiefen Temperaturen stabil. Es ist denkbar, daß auch die Reaktion von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}$ mit Phosphorliganden über eine solche Zwischenstufe verläuft.



Da diese Reaktionen bei $+80^\circ\text{C}$ durchgeführt werden, ist die Zwischenstufe nicht isolierbar. In einer intramolekularen

Reaktion kann CO durch Halogenid substituiert werden. Die beiden Mechanismen lassen sich durch kinetische Messungen prinzipiell nicht unterscheiden*. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Art des Halogens läßt sich dann zwanglos auf die Donorstärke dieser Liganden zurückführen.

Das α -Aminosäureanion besitzt zwei nucleophile Zentren, den Aminostickstoff und den Carboxylsauerstoff. Welches dieser beiden Atome den Primärangriff an dem Molybdänkomplex ausführt, ist für unsere Diskussion nicht von Bedeutung. Der Carboxyl-Sauerstoff ist das stärker basische Zentrum in einem Aminosäureanion und Protonierung und Koordination an ein Metallatom erfolgt am Sauerstoff [57]. Plausibel erscheint, daß im ersten Schritt der Reaktion von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ mit Aminosäureanionen der Chloro- und nicht der CO-Ligand substituiert wird:

1) Weder bei der Reaktion mit Glycinäthylester (Carboxylende blockiert) noch mit Acetamidozimtsäureanion (Aminogruppe blockiert) wurde bei Raumtemperatur CO-Entwicklung beobachtet.

2) Substitution von CO in $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}$ durch einzähnige Liganden ist nur bei höheren Temperaturen bekannt [58,59].

Führt man die Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ mit Glycinäthylester in siedendem Methanol durch, so wird CO abgespalten. IR-spektroskopisch konnte eine Dicarboxyl-Aminosäure-ester-Verbindung nachgewiesen werden (ν_{NH_2} : 3270, 3080; $\nu(\text{M})\text{CO}$: 1960, 1845; $\nu\text{CO-Ester}$: 1744 cm^{-1} , KBr) (vgl. Reaktion 7.3.).

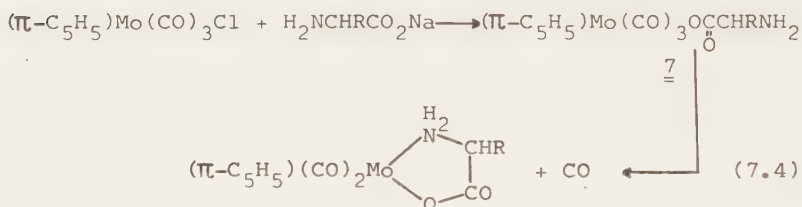
Die Umsetzung mit dem Natriumsalz der Acetamidozimtsäure verläuft unter Zersetzung des CO-Komplexes.

Die Aminosäureanionen reagieren mit $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$ nicht mehr. Während das Halogenid in den oben erwähnten

* Durch Variation des Lösungsmittels bei der Messung der Kinetik konnte das Auftreten einer ionischen Zwischenstufe nicht eindeutig ausgeschlossen werden [55].

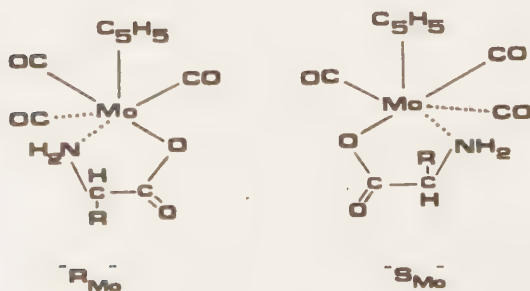
Reaktionen (7.1,2 und 3) noch als Ligand zur Verfügung steht, wird es bei der Umsetzung mit den Natriumsalzen der Aminosäuren als Natriumchlorid abgefangen.

Der zweite Reaktionsschritt nach Schema 7.4 ist die Substitution von CO durch die Aminogruppe. Diese intramolekulare Ringschlußreaktion ist durch den Chelateffekt so begünstigt, daß sie schon bei Raumtemperatur stattfindet.



Wir stellen uns die Stereochemie des zweiten Reaktionsschrittes so vor: Die Aminogruppe in 7 hat zwei Möglichkeiten der Orientierung. Entscheidend für die Konfiguration am Metall ist, welcher der beiden cis-ständigen Carbonyl-Liganden durch die Aminogruppe ersetzt wird. Die beiden diastereomeren Übergangszustände " R_{Mo} " und " S_{Mo} " sind in Abb.21 dargestellt.

Abb.21 Diastereomere Übergangszustände



Wir nehmen an, daß der Übergangszustand " S_{Mo} " durch nichtbindende intramolekulare Wechselwirkungen zwischen der nach "oben" stehenden Aminosäureseitengruppe und dem π -gebundenen Cyclopentadienylring energetisch ungünstiger als " R_{Mo} " ist.

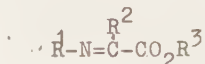
Die Koordination von Sarkosin an $(\pi-C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ verläuft stereospezifisch. Die basenkatalysierte Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts führt zur Gleichverteilung der Diastereomeren. Daraus folgt, daß die Reaktion von Sarkosinat mit $(\pi-C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ kinetisch kontrolliert wird.

Der Stickstoff im Sarkosinkomplex 1k ist viel näher am chiralen Metallatom als das asymmetrische Zentrum des Alanin-Liganden. Aus diesem Grund ist die Differenz der Konformationsenergien der diastereomeren Alaninatokomplexe 1d wohl noch geringer als die der diastereomeren Sarkosinkomplexe 1k. Bei einer thermodynamischen Reaktionskontrolle bei der Bildung von 1d sollte man daher erst recht keine Stereoselektivität erwarten. Das mit Hilfe der 1H -NMR-Spektren ermittelte Diastereomerenverhältnis beträgt jedoch vier zu drei. Demnach ist es wahrscheinlich, daß auch die Reaktion von L-Alaninat mit $(\pi-C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ kinetisch kontrolliert wird.

Mit zunehmender Raumerfüllung des Substituenten am α -C oder am N der koordinierten Aminosäure wird auch die Konformationsenergiedifferenz, ΔG , der Diastereomeren größer. So liegt das thermodynamische Gleichgewicht der Komplexe 1n bei einem Diastereomerenverhältnis von zwei zu eins.

B. DICARBONYL-CYCLOPENTADIENYL-MOLYBDÄN-KOMPLEXE MIT α -IMINO-CARBONSÄUREN

α -Iminocarbonsäuren 8 sind als Ausgangssubstanzen für die asymmetrische Synthese von α -Aminosäuren von



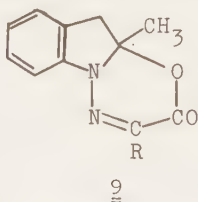
Bedeutung [60]. Die prochirale CN-Doppelbindung in 8 ist sehr reaktiv und geht gerne Additionsreaktionen ein [61], eine Eigenschaft, welche die Synthese und Handhabung von α -Iminocarbonsäuren allerdings oft schwierig gestaltet.

Die Addition von Cyaniden [62], Alkylhalogeniden [63], Grignard-Verbindungen [64] und Wasserstoff [65] an die Azomethin-Gruppe ist eingehend untersucht worden.

Die Hydrierung von Verbindungen des Typs 8 mit $R^1=S-(-)-PhMeCH$, $R^2=CH_3$ oder $R^1=Benzyll$, $R^2=CH_3$ und $R^3=Menthyl$ liefert optisch aktives Alanin.

Die optischen Ausbeuten bei einer gegebenen Verbindung 8 sind größer, wenn nur eines der möglichen Konformeren vorliegt [65,66].

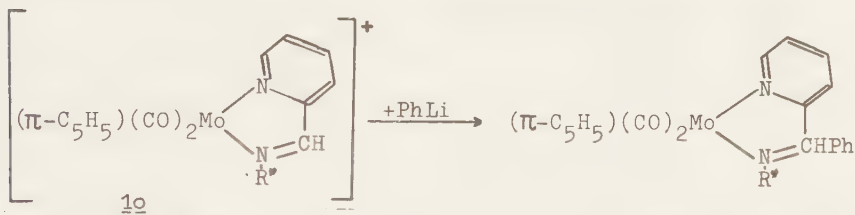
Dies ist z.B. in Ringsystemen der Fall. So wurde bei der Hydrierung des optisch aktiven Hydrazonlactons 9



zu α -Aminosäuren 98% optische Reinheit gefunden [67].

Optisch aktive Übergangsmetallkomplexe, die eine prochirale Azomethin-Gruppe in einem Chelatliganden enthalten, bieten gute Voraussetzungen für asymmetrische Synthesen.

Der Chelatring liegt meist in einer bestimmten Konformation vor und der voluminöse Metallkomplex übt eine starke sterische Kontrolle bei der Annäherung der Reaktanden aus. So erfolgt die Addition von Phenyllithium an 10 stereospezifisch [68].



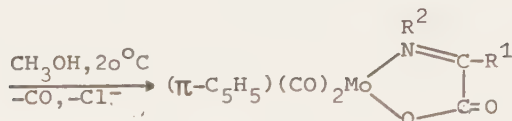
Bei der Alkylierung von $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexen mit π -gebundenen Aldiminen aus Glyoxylsäureestern und optisch aktiven Aminen entstehen α -Aminosäuren in guten optischen Ausbeuten [69]

Azomethin-Gruppen, die Teil eines mehrzähligen Chelatsystems sind, werden durch Koordination an Kupfer(II) stabilisiert. Einzählige N-gebundene Schiff-Basen werden gegen Hydrolyse empfindlicher [70].

Dagegen kennt man Molybdänkomplexe von in freiem Zustand instabilen Schiff-Basen, die erstaunlich resistent gegen hydrolytische Spaltung sind [71]. Die Stabilisierung von Schiff'schen Basen an anderen Übergangsmetallen ist ebenfalls bekannt [72]. Eisenkomplexe N-substituierter α -Iminocarbonsäuren sind von P. Krumholz und Mitarbeitern eingehend untersucht worden [73].

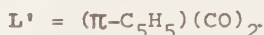
1) Übersicht und Darstellung der Komplexe

Die α -Iminocarbonsäurekomplexe 2 bilden sich bei der Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCl}$ mit dem Natriumsalz von Glyoxylsäure oder Brenztraubensäure in Gegenwart von Aminen oder Aminosäureestern in Methanol. Mit der entsprechenden Wolfram-Verbindung findet keine Reaktion statt.



Tab.6 Verbindungen des Typs 2

<u>2</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>
a L'Mo(HN=CHCO ₂)	H	H
b L'Mo(HN=C(CH ₃)CO ₂)	CH ₃	H
c L'Mo(EtO ₂ CCH ₂ N=C(CH ₃)CO ₂)	CH ₃	EtO ₂ CCH ₂ -
d L'Mo(PhMeHCN=C(CH ₃)CO ₂)	CH ₃	S(-)- und D(+)-PhMeHC-



Die zu den Verbindungen 1 strukturanalogen roten, kristallinen Verbindungen 2 sind in festem Zustand luftstabil.

2) IR-Spektren

Tab.7 Charakteristische IR-Absorptionen (cm⁻¹) d. Verbdgen 2

<u>2</u>	<u>VNH</u>	<u>V(M)CO</u>	<u>VCOEster</u>	<u>V_{as}CO₂</u>
a	3110 ^{a)} 3070 ^{c)}	1977, 1893 ^{b)}	-	1630 ^{a)}
b	3118 ^{a)} 3065 ^{c)}	1973, 1885 ^{b)}	-	1635 ^{a)}
c	-	1973, 1883 ^{b)}	1735 ^{c)}	1645 ^{a)}
d	-	1967, 1878 ^{b)}	-	1652 ^{a)}

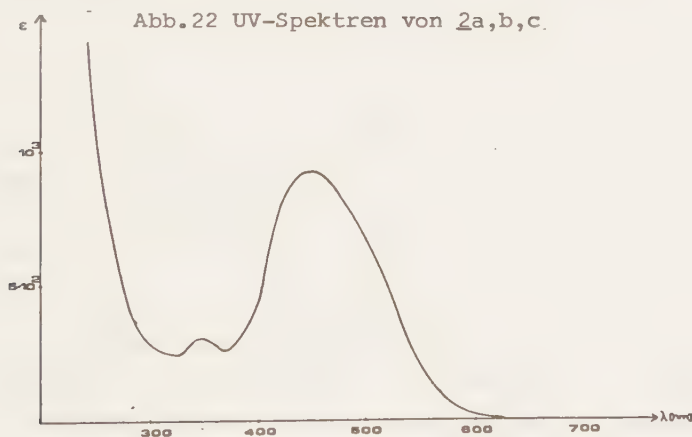
a) in KBr; b) in MeOH; c) in DMSO(breit)

Die Verbindungen 2 zeigen wie die Verbindungen 1 jeweils zwei CO-Banden gleicher Intensität. Die VC=N-Absorption ist durch die breite V_{as}CO₂ Schwingung verdeckt.

Die Komplexierung der Azomethin-Gruppe bewirkt eine Positivierung des Donatorstickstoffs und damit eine formale Erhöhung der Elektronegativität. Deshalb findet eine Verschiebung der VCN-Schwingung zu den Werten von VCO statt. Die Iminokomplexe 2a und b weisen auch in Lösung nur eine VNH Bande auf (Tab.7).

3) UV-Spektren

Die Verbindungen 2 zeigen im Gegensatz zu 1 eine starke Absorptionsbande bei 450 nm, die auf Elektronenübergänge zwischen dem Metall und dem trans-Heterobutadiensystem zurückzuführen sind [74].



(1 mg/ml, abs.MeOH, d= 1cm, Cary 15 UV-Spektrometer)

4) ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Daten von 2 sind in Tab.8 zusammengefaßt.

Tab.8 ^1H -NMR-Daten von 2 (iTMS, 60MHz, in ppm)

<u>2</u>	
a	7,44d(CH), $J(\text{HN}=\text{CH})=11\text{Hz}$; 5,72s(C_5H_5) ^{a)}
b	5,76s(C_5H_5)(5); 2,11d(CH_3)(3), $J(\text{HN}=\text{CCH}_3)=2\text{Hz}$ ^{a)}
c	5,60s(C_5H_5)(5); 4,83s(CH_2)(2); 4,29q(CH_2 -Ester)(2), $J=7\text{Hz}$; 2,28s(CH_3)(3); 1,35t(CH_3 -Ester)(3), $J=7\text{Hz}$ ^{b)}
d	7,42m(C_6H_5)(5); 5,62 und 5,11s(C_5H_5)(5); 2,40 und 2,15s (CH_3)(3); 1,84 und 1,78d(CH_3)(3), $J(\text{HCCH}_3)=7\text{Hz}$ ^{b)} 2 Diast.

a) in DMSO- d_6 ; b) in CDCl_3 ; Zahl in Klammern = Relative Intensität.

Bei Zugabe von D_2O zur Lösung von 2a fällt das Dublett bei 7,43 ppm zu einem Singulett zusammen. Die Kopplung von cis-ständigen Protonen an einer Azomethin-Gruppe ist noch nicht beschrieben. Im Spektrum von 2b macht sich die allylische Kopplung $\text{HN}=\text{CCH}_3$ in einer Kopplungskonstanten von 2Hz bemerkbar.

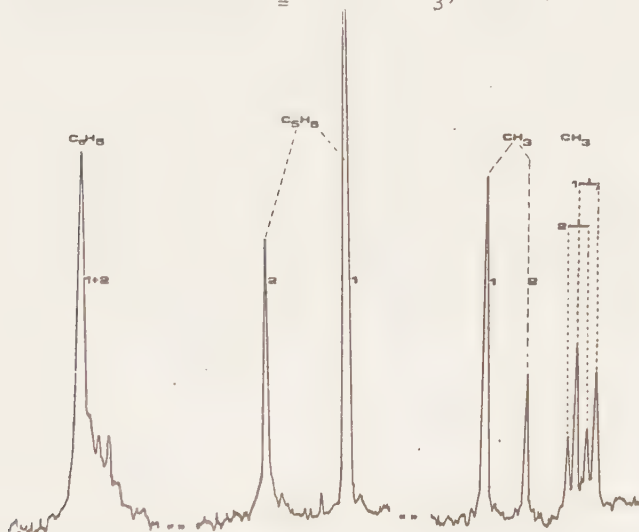
Trägt der Iminostickstoff einen organischen Rest wie bei 2c und d, so erscheint das Signal für die Methylprotonen als scharfes Singulett. Bei 2d ist dieser Rest optisch aktiv. Wir dürfen die Bildung von Diastereomeren erwarten, die im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen sein sollten. Tatsächlich findet man, daß sich die Diastereomeren in der chemischen Verschiebung aller Signale unterscheiden. Mit Hilfe der relativen Intensitäten lassen sich die zu einem Diastereomeren gehörigen Absorptionen festlegen (Abb.23).

Die Signale sind in Abb.23 jeweils mit 1 oder 2 gekennzeichnet. Das Diastereomerenverhältnis beträgt fünf zu eins.

α -Iminosäure-Komplexe 2 sind erstaunlich säurestabil. Versetzt man die Lösungen von 2b und d mit konzentrierter Essig-

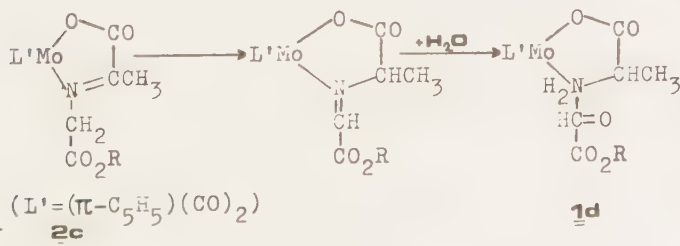
säure, so verändert sich das ^1H -NMR-Spektrum nicht. In Lösungen von 2c schlägt bei Säurezugabe die Farbe von Hellrot in ein tiefes Dunkelrot um.

Abb.23 ^1H -NMR von 2d (in CDCl_3 , 60MHz)



5) Reaktionen am Komplex

Versuche, die CN-Doppelbindung in Komplexen des Typs 2 zu hydrieren (Pd , H_2 , 40atm; NaBH_4) und zu alkylieren (mit Grignard-Verbindungen, Alkylhalogeniden, PhLi) sind fehlgeschlagen.



Ebenso verliefen die Bemühungen, 2c durch Säure- oder Basenkatalyse in den entsprechenden Aminosäurekomplex umzulagern, ohne eindeutiges Ergebnis. Dagegen gelang die Synthese von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoalaO}$ aus $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$, Brenztraubensäurenatriumsalz und Pyridoxamin, einem aus der Biochemie bekannten Transaminierungsreagenz [75]. Ein Schiff-Basen Komplex vom Typ 2 konnte nicht isoliert werden, obwohl im ^1H -NMR-Spektrum Anzeichen seiner Bildung vorliegen. Der auf diesem Wege erhaltene Alaninatokomplex 1d wurde durch IR-, ^1H -NMR-Spektrum und Analyse identifiziert. Leider gelang es nicht, die Methylprotonen-Signale im NMR-Spektrum so aufzulösen, daß eine Bestimmung der Diastereomerenverteilung möglich war.*

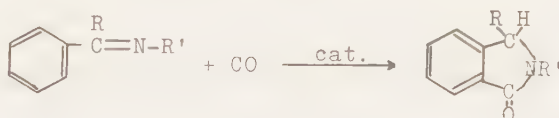
* Da wir von einem Racemat (R_{Mo} und S_{Mo}) und optisch nicht aktiven Ausgangssubstanzen ausgehen, liegt das Reaktionsprodukt, hier 1d, natürlich auch in einer racemischen Mischung vor. Mit Hilfe des NMR-Spektrums ist es aber möglich, die Stereoselektivität zu verfolgen: Das Enantiomerenpaar $R_{\text{Mo}}^{\text{L ala}}$, $S_{\text{Mo}}^{\text{D ala}}$ ist diastereomer zu dem Enantiomerenpaar $R_{\text{Mo}}^{\text{D ala}}$, $S_{\text{Mo}}^{\text{L ala}}$. Das Konzentrationsverhältnis beider Paare entspricht der Diastereomerenverteilung und sollte im NMR meßbar sein.

C) N-PHTHALOYLAMINOMETHYL- UND N-PHTHALOYLAMINOACYL-
ÜBERGANGSMETALL-CARBONYL-KOMPLEXE

Kohlenmonoxid reagiert mit ungesättigten Verbindungen und einer nukleophilen H-aciden Komponente in Gegenwart verschiedener Übergangsmetallcarbonyle zu Carbonsäurederivaten [76].



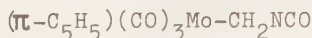
Diese Reaktion wurde von W.Reppe und Mitarbeitern 1938 bei der BASF entwickelt und wird als Reppe-Reaktion, Carbonylierungs- oder Hydrocarboxylierungsreaktion bezeichnet. Natürlich versuchte man, mit Hilfe der Hydrocarboxylierungsreaktion α -Aminosäuren zu synthetisieren. Die Reaktion von Nitrilen unter den Bedingungen der Reppe-Synthese führte nur zu Aminderivaten [10, 77]. Aromatische Schiff-Basen liefern in hohen Ausbeuten Phthalimidine [76].



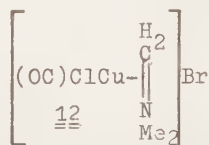
Der Mechanismus der Hydrocarboxylierung ist gründlich erforscht [76, 78]. Voraussetzung für den erfolgreichen Ablauf der Reaktion ist die Knüpfung einer Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung. Die Ausbildung dieser Bindung ist bei $\text{C}=\text{N}$ -Systemen empfindlich gestört, weil der Stickstoff in bindende Wechselwirkung zum Metall tritt. Es sollte möglich sein, durch Carboxylierung einer $\text{M}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{N}}$ -Gruppierung zu α -Aminosäuren zu gelangen.

In der Literatur gibt es wenige Beispiele von Übergangsmetallkomplexen mit einem C-gebundenen η^1 -Aminomethyl-Liganden, meistens begegnen wir η^2 -Aminomethyl-Verbindungen.

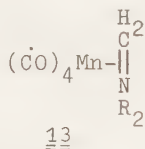
R.B.King und M.B.Bisnette erhielten bei der Umsetzung von $\text{OCNCH}_2\text{-Cl}$ mit $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoNa}$ den Molybdänkomplex 11 [79],



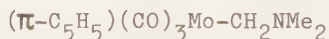
dagegen verlief die Umsetzung mit $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{Cl}$ erfolglos [80]. Bei der Reaktion von $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$ mit $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{Br}$ wurde der π -Komplex 12 gefunden, der reversibel den CO-Liganden abspaltet [81].



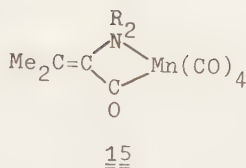
Der Tetracarbonylmangan-Komplex 13 mit einer π -gebundenen Azomethin-Gruppe wurde von Abel und Mitarbeitern [82] aus $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{SnR}_3$ und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ dargestellt.



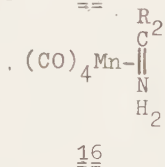
Dagegen fanden Fong und Wilkinson in dem Tricarbonyl-Cyclopentadienyl Molybdänkomplex 14 eine



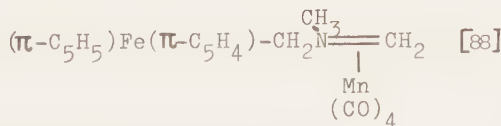
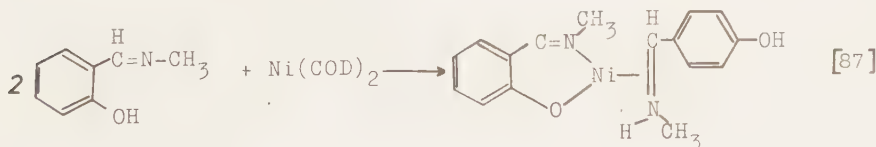
14 Mo-C-N-Anordnung. 14 ist durch Reaktion von $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{J}$ und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoNa}$ zugänglich [83]. In derselben Arbeit werden auch α -Aminocarben- [84] und Azomethin- π -Komplexe beschrieben, die sich mit $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{J}$ und anderen anionischen Carbonylmetallkomplexen bilden. King führte eine Reihe von Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{C=CNR}_2\text{Cl}$ mit verschiedenen Metallcarbonylanionen durch. Neben Ketenimin, Ketenimonium, α -Aminocarbenacyl-Komplexen, formuliert er die Verbindung 15, die einen α -Aminoacylliganden enthält [85].



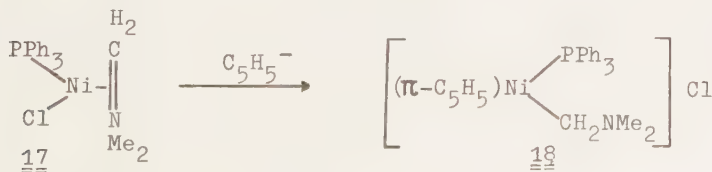
M. Killner stellte aus $\text{R}_2\text{C=NLi}$ und $\text{Mn(CO)}_5\text{Br}$ den Tetra-carbonylmangankomplex 16 dar [86].



Die hohe Bildungstendenz der Azomethin- π -Komplexe zeigt sich in folgenden Reaktionen:



Einer interessanten Reaktion begegnen wir bei der Umsetzung von $(\text{PPh}_3)_4\text{Ni}$ mit $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{Cl}$ [89]. Der π -Komplex 17 lagert sich in den σ -Komplex 18 um.

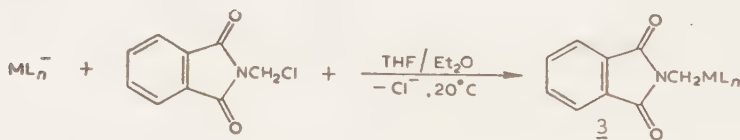


Für die gezielte Synthese von η^1 -Aminomethyl-Komplexen ergeben sich daraus folgende Forderungen:

1. Um die Bildung der η^2 -Aminomethyl-Verbindung zu verhindern, muß der Donorcharakter des Stickstoffs weitgehend eingeschränkt sein.
 2. Zur Knüpfung der Metall-Kohlenstoff-Bindung wird ein zweites reaktives Zentrum am Kohlenstoff benötigt.
- N-Chlormethyl-phthalimid ist eine einfach zugängliche, luftstabile Verbindung, die diese Bedingungen erfüllt.

1) Übersicht und Darstellung der Komplexe

Wir fanden, daß stabile α -Aminoalkyl-Komplexe 3 bei der Umsetzung von N-Chlormethyl-phthalimid mit den Carbonylmetallat-Anionen von Mangan, Molybdän und Wolfram entstehen:



(M=Mo, $L_n = (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$, 3a; M=W, $L_n = (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$, 3b;
M=Mn, $L_n = (\text{CO})_5$, 3c)

Die gelbe, prächtig kristallisierende Manganverbindung 3c inseriert Kohlenmonoxid unter hohem Druck (80 atm, 20°C) in geringen Ausbeuten. Die Acylverbindung 3d ist auch aus N-Phthaloylglycylchlorid und $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ zugänglich.



(PHT=Phthaloyl)

In siedendem THF verliert 3d quantitativ CO unter Bildung von 3c.

Die Umsetzung von $\underline{3c}$ mit Benzylamin oder Triphenylphosphin führt zu den entsprechenden Tetracarbonylkomplexen $\underline{3e}$, $\underline{3f}$, z.B.:



2) IR- und ^1H -NMR-Daten:

Tab.9 Charakteristische IR-Absorptionen der Komplexe $\underline{3}(\text{cm}^{-1})$

$\underline{3}$	V(M)CO	VC=O	$\text{VM}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}$
a	2018s, 1922vst	1706s ^{a)}	-
b	2022s, 1925vst	1707s ^{a)}	-
c	2115m, 2052w, 2020st, 2012vst, 1992sh	1707s ^{a)}	-
d	2120m, 2057sh, 2028vst	1723s ^{a)}	1650m ^{a)}
f	2065m, 1987vst, 1977sh, 1937s	1703s ^{a)}	-

a) in THF; s=stark, vst=sehr stark, m=mittel, w=schwach, sh=Schulter

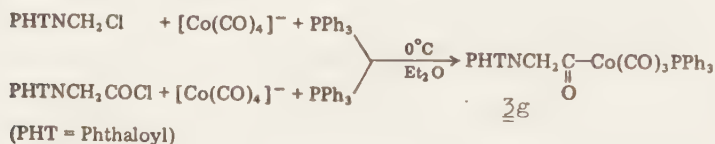
Tab.10 ^1H -NMR-Daten der Komplexe $\underline{3}$

$\underline{3}$	(iTMS, 60MHz, in ppm)
a	7,71m(C_6H_4)(4); 5,66s(C_5H_5)(5); 4,21s(CH_2)(2)
b	7,66m(C_6H_4)(4); 5,55s(C_5H_5)(5); 4,21s(CH_2)(2)
c	7,71m(C_6H_4)(4); 3,66s(CH_2)(2)
d	7,93m(C_6H_4); 4,80s(CH_2)
f	7,5m(C_6H_4 ; C_6H_5); 2,93d(CH_2), $J(\text{PMnCH}_2)=5\text{Hz}$

In CDCl_3 , Zahl in Klammern = Relative Intensität.

3) Reaktionen von Carbonyl-Kobalt-Komplexen mit N-Phthaloyl-aminomethyl als Liganden

Die Reaktion von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit N-Chlormethyl-phthalimid in Gegenwart von Triphenylphosphin führt unter CO-Insertion zum farblosen, luftstabilen Phthalimidoacetyl-Komplex 3g, der auch direkt aus N-Phthaloylglycylchlorid dargestellt wurde.



IR-Absorptionen von 3g (cm^{-1}) in THF:

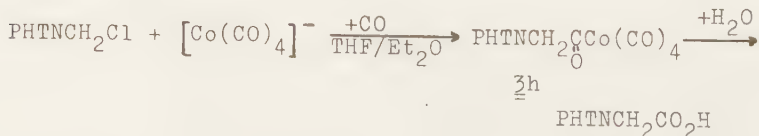
(M)CO	C=O	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{M}-\text{C}-\text{R} \end{array}$
2055w, 1990vst,	1735s	1634m
1970vst		

^1H -NMR-Daten von 3g in CDCl_3 (iTMS, 60MHz, in ppm)

7,47m(C_6H_4 , C_6H_5); 4,98s(CH_2)

Die kobalt-Kohlenstoffbindung in 3g läßt sich mit Jod in Methanol spalten [9d], wobei N-Phthaloyl-glycinmethyl-ester als Reaktionsprodukt nachgewiesen wurde.

Der bei Raumtemperatur instabile, nicht isolierte Tetra-carbonylkomplex 3h aus $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, N-Chlormethylphthalimid und CO (1 atm) liefert mit Wasser N-Phthaloylglycin [78,91]:

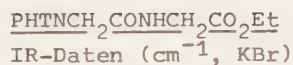
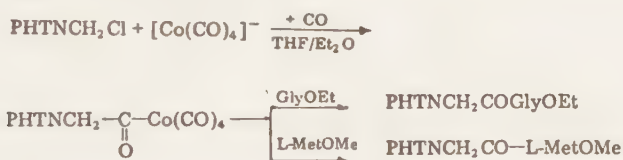


Das Interesse für Übergangsmetallkomplexe als Aktivatoren bei der Knüpfung oder Spaltung der Peptidbindung und als

Schutzgruppe bei der Peptidsynthese hat in den letzten Jahren zugenommen [92].

Der Tetracarbonylacetylkomplex 3h reagiert mit α -Aminosäureestern (Glycinäthylester und L-Methioninmethylester) bei -30 bis 0°C unter Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung.

Dabei entstehen die N-phthaloylgeschützten Dipeptidester in 50 bis 70%iger Ausbeute [93].



ν_{NH} : 3031s; $\nu_{\text{C=O}}$: 1770w, 1735s, $\nu_{\text{CO-Ester}}$: 1727s; Amid I: 1657s; Amid II: 1558m

$^1\text{H-NMR}$ (iTMS, 60MHz, CDCl_3)

7,82m (C_6H_4); 6,60breit (NH); 4,80s (PHTNCH₂); 4,37q (CH_2 -Ester), $J(\text{H}_3\text{CCH}_2) = 7\text{Hz}$; 4,22d (NCH₂CO), $J(\text{HNCH}_2) = 4,8\text{Hz}$; 1,45t (CH_3 -Ester), $J(\text{H}_2\text{CCH}_3) = 7\text{Hz}$



IR-Daten (cm^{-1} , KBr)

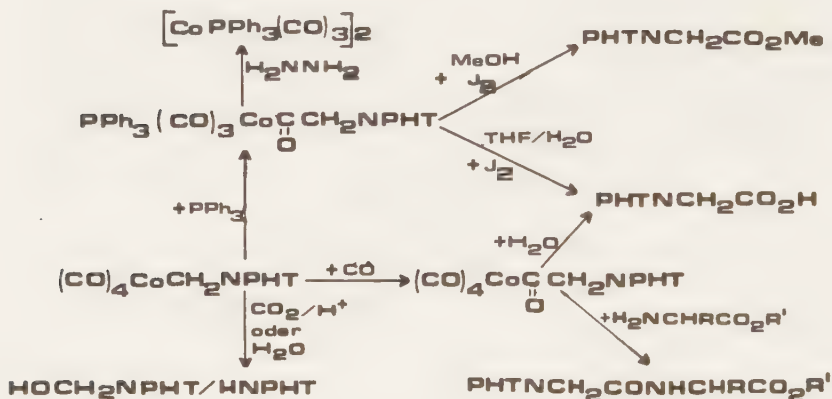
ν_{NH} : 3030s; $\nu_{\text{C=O}}$: 1777w, 1730s; $\nu_{\text{CO-Ester}}$ 1720(verdeckt), Amid I: 1655s; Amid II: 1553m

$^1\text{H-NMR}$ (iTMS, 60MHz, CDCl_3)

7,78m (C_6H_4); 6,83breit (NH), 4,77s (PHTNCH₂)

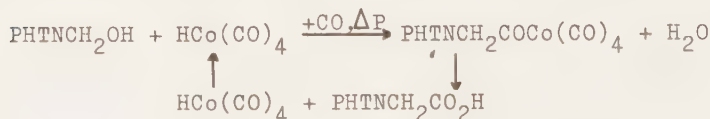
α -Aminoacyl-Metallkomplexe lassen sich als metallorganische Analoga zu den in der Peptidsynthese verwendeten aktivierten α -Aminoacylverbindungen auffassen und sind möglicherweise für die Knüpfung der Peptidbindung bei tiefen Temperaturen nützlich.

Abb.24 Übersicht über die Reaktionen von N-Phthaloylamino-methyl-Kobalt-Tetracarbonyl



Die Freisetzung der Aminogruppe unter Abspaltung des Phthaloylrestes am Komplex 3g mit Hydrazin gelang nicht [93]. Ebensowenig führte die Umsetzung von N-Phthaloylaminomethyl-Kobalt-Tetracarbonyl mit Kohlendioxyd zum gewünschten N-Phthaloylglycinderivat. Es konnten nur N-Hydroxymethylphthalimid und Phthalimid nachgewiesen werden.

Es wurde versucht, die Synthese von N-Phthaloylglycin katalytisch unter den Bedingungen der Hydrocarboxylierungsreaktion durchzuführen, gemäß:



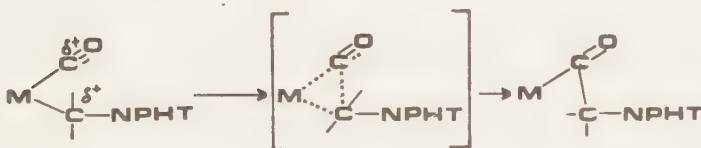
Bei den Reaktionsbedingungen, die zur Verfügung standen, konnte keine Umsetzung nachgewiesen werden (90atm CO/H₂; 30°C).

4) Reaktionsmechanismus

Die Metall-Kohlenstoff-Bindung in Kobalt-Alkyl-Komplexen läßt sich durch Einführung elektronenziehender Substituenten in die Alkylgruppe stabilisieren.

So ist $(\text{CO})_4\text{CoCF}_3$ bei Raumtemperatur stabil, während sich $(\text{CO})_4\text{CoCH}_3$ schon bei 0°C zersetzt [94]. Die Phthalimidgruppe, in der der Donorcharakter des Stickstoffs maskiert ist, wirkt induktiv elektronenziehend und stabilisiert somit die Metall-Kohlenstoff-Bindung. Gleichzeitig wird die Tendenz, Kohlenmonoxid zu insertieren, schwächer. In einem Dreizentrenübergangszustand ist die Aufnahme einer bindenden Wechselwirkung zwischen dem positivierten Carbonylkohlenstoff und dem positivierten Kohlenstoff der Methylengruppe erschwert. So verläuft die Carbonylierung von $\text{CFH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ viel langsamer als die von $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ [95].

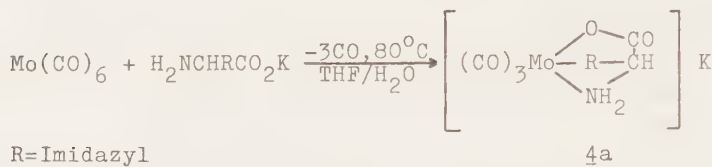
Abb.25 Dreizentrenübergangszustand bei der CO-Insertionsreaktion



D. TRICARBONYL-L-HISTIDINATOMOLYBDAT(O)

Der Cysteinato-Eisen-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-cysOH})_2(\text{CO})_2]$ ist das bisher einzige Beispiel eines Übergangsmetallkomplexes, der außer der Aminosäure nur noch CO-Liganden enthält [96].

Durch Umsetzung des Kaliumsalzes von L-Histidin in THF/H₂O mit Molybdänhexacarbonyl erhielten wir den gelben, kristallinen, in festem Zustand luftstabilen Aminosäure-chelatkomplex 4.



4a läßt sich in der Form der wasserunlöslichen Tetraphenylarsoniumsalze, 4b, gut handhaben.

¹H-NMR(eTMS, D₂O, 60MHz) von 4a

7,81s(1) und 6,82s(1)(CH-Imidazyl); 3,9(1)(α-CH); 3,0(2)(CH₂)^{a)}

a) breite Signale

Charakteristische IR-Daten von 4a und b (cm⁻¹)

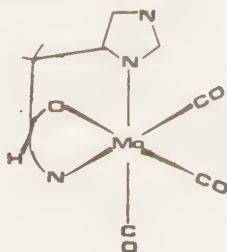
<u>4</u>	VNH, NH ₂	V(M)CO	V _{as} CO ₂
a	333o	189os	161o ^{a)}
	328o	174ovst	
	324o	170ovst	
b	335o	1884s	200ow 1607 ^{a)}
	328o	1733vst	1915sh
	320o		1884sh
			1845sh
			1792sh
b		1895s	2043w b)
		1763vst	1864sh
		173ovst	1823sh

a) in KBr; b) in MeOH

Die Wellenzahlen der (M)CO-Streckschwingung liegen auch für anionische Metallcarbonyle ungewöhnlich niedrig [97]. In Molekülen des Typs $\text{cis-ML}_3(\text{CO})_3$, zu dem 4 gehört, befindet sich in trans-Position zu jedem CO ein Ligand L. In 4 sind die Liganden L nicht zur Rückbindung befähigt, so daß die $d\pi$ -Elektronen des Molybdäns eine volle Mo-C- π -Rückbindung ausbilden [98]. Die leichte Substitution von drei CO-Liganden in Molybdänhexacarbonyl durch Histidin ist durch den Chelateffekt verständlich.

In Komplexen des Typs 4 mit dreizähligen, unsymmetrischen Chelatliganden ist das Metallatom Asymmetriezentrum. Mit optisch aktiven Liganden können diastereomere Formen auftreten [99].

Abb.26 Struktur von $[(\text{CO})_3\text{Mo-L-hisO}]^-$



Wie man aus Abb.26 sieht, wird die räumliche Anordnung der Donoratome des L-Histidinliganden durch die Konfiguration des α -Kohlenstoffatoms der Aminosäure eindeutig festgelegt.

Aus diesen Überlegungen folgt, daß die Koordination von L-Histidin an $\text{Mo}(\text{CO})_6$ stereospezifisch erfolgen muß.

Spezifische Drehung $[\alpha]$ und Molare Drehung $[R]$ von <u>4b</u>			In MeOH, 1 mg/ml, 5cm Schichtdicke, 25°C
λ [nm]	$[\alpha]$	$[R]$	
436	-70	-500	
405	-180	-1300	

Mit dem Natriumsalz von Glycin setzt sich Molybdänhexacarbonyl zu einem extrem luftempfindlichen Komplex um, bei dem es sich vermutlich um ein Tetracarbonyl handelt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen

Die Umsetzungen wurden in absoluten Lösungsmitteln mit der üblichen Schutzgastechnik unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkkolben bzw. Rohre sowie Fritten mit angesetztem Hahn. Die isolierten Substanzen wurden im Hochvakuum von Lösungsmitelein-
schlüssen und flüchtigen Verunreinigungen befreit. Die Werte der C-,H-und N-Elementaranalyse wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität München bestimmt. Die NMR-Spektren wurden jeweils von den frisch gefällten, am HV von Lösungsmitelein-
schlüssen befreiten Verbindungen aufgenommen. Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Aminosäurekomplexen aus verschiedenen kristallinen Fraktionen eines Reaktionsansatzes gab keinen Hinweis auf die analytische Anreicherung eines Diastereomeren.

Physikalische Messungen

IR: Perkin-Elmer-Infracord Modell 137, Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer Modell 325

UV: UV-Spektrometer Cary 15

CD: Cary 60 Spectropolarimeter mit Cary 6002 CD Zusatz, Varian

Spez.Drehung: Perkin Elmer 141M

Molekulargewichtsbestimmung: Mechrolab-Dampfdruckosmometer

^1H -NMR: Varian A60 und Varian HA100

^{13}C -NMR: Bruker HFX-90

Zersetzungspunkte: Schmelzpunktapparat nach Tottoli (Fa.Büchi) (Die Zersetzungspunkte sind wegen der allmählichen Farbänderung nicht besonders charakteristisch für die einzelnen Verbindungen und variieren mit der Aufheizgeschwindigkeit)

Zu Kapitel A.

Ausgangssubstanzen [100]

Tricarbonyl-chloro- π -cyclopentadienylmolybdän (bzw. -wolfram) wurde durch Umsetzung von Tricarbonyl-hydrido- π -cyclopentadienylmolybdän (-wolfram) [101] mit Tetrachlorkohlenstoff erhalten [102] oder durch Bestrahlung von dimeren Tricarbonylcyclopentadienylmolybdän in Chloroform [103].

Tricarbonyljodo- π -cyclopentadienylmolybdän bildet sich bei der Reaktion von dimeren Tricarbonyl- π -cyclopentadienylmolybdän mit Jod [103]. Tricarbonyljodo- π -indenylmolybdän wurde aus dimeren Tricarbonyl- π -indenylmolybdän dargestellt [59].

Da die Synthese von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ leicht abgewandelt wurde, wird sie hier vorgestellt:

10 g fein gepulvertes Kaliumhydroxid (aus Kaliumhydroxidschuppen, unter N_2) werden in 30 ml Dimethoxyäthan mindestens 30 min. gerührt. Langsam werden 3,3g (40mmol; 4,1ml) frisch gecracktes Cyclopentadien mit einer Pipette zugetropft. Nach 60 min. Rühren wird die rötliche Lösung von zusammengesintertem Kaliumhydroxidhydrat abfiltriert. Die Lösung wird mit 9g Molybdänhexacarbonyl (34 mmol) versetzt und etwa 4 Stunden rückflußgeköcht (bis Gasentwicklung beendet).

Die warme, zähflüssige, gelbe Lösung des Kaliumsalzes wird in einen Tropftrichter mit Younghahn überführt und anfangs sehr langsam in ca. 150 ml Diäthyläther (oder Pentan) unter heftigem Rühren getropft. $\text{K}[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ fällt feinkristallin als beinahe farbloses, sehr reines Produkt an. Nach der Filtration wird das Kaliumsalz in so wenig THF wie möglich gelöst (ca. 70ml) und mit 7ml reinstem, N_2 -gesättigtem Eisessig versehen. Die Lösung des Hydrids wird in einer Schlenk-Fritte, die mit sorgfältig getrockneter Cellulose überschichtet ist, unter Stickstoffdruck filtriert. Das zurückbleibende Kaliumacetat wird zweimal mit 10ml THF gewaschen. Die Lösung des Hydrids wird unter Lichtausschluß am Hochvakuum bei 20 bis 25°C zur Trockene eingeeengt. Jeder Kontakt mit Luftsauerstoff ist peinlichst zu vermeiden! Der feste, hellgelbe Rückstand wird mit

50 bis 100ml Tetrachlorkohlenstoff überschichtet und bei 25°C ca. 30min gerührt. Das Chlorid scheidet sich in Form eines luftstabilen, orangeroten, kristallinen Niederschlags ab. Ausbeute bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$: ca. 70%.

Die α -Aminosäuren wurden von der Fa. Diamalt zur Verfügung gestellt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dicarbonyl- π -cyclopentadienylmolybdän-aminosäurekomplexe 1a-1n

3mmol der Aminosäure werden in 50ml Methanol suspendiert und mit einer Lösung von 3mmol Natriummethylat in 10ml Methanol langsam versetzt. Löst sich die Aminosäure nicht vollständig, so wird noch Methanol zugegeben. Zur methanolischen Lösung des Aminosäurenatriumsalzes fügt man 0,85g $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (3mmol). Unter merklicher Entwicklung von Gasbläschen schlägt die Farbe von Hellrot nach Dunkelrot um. Man rührt ca. 12 Std. bei Raumtemperatur. Die schlecht löslichen Aminosäurekomplexe fallen meist als feinkristalliner, dunkelroter Niederschlag analysenrein an.

Die häufigste Verunreinigung ist dimeres Tricarbonyl- π -cyclopentadienylmolybdän. Es läßt sich leicht mit Benzol auswaschen.

Einige Aminosäurekomplexe fallen aus der Reaktionslösung nicht aus. Hier hilft ein vorsichtiges Überschichten mit wenig Diäthyläther, wobei sich zuerst Natriumchlorid und überschüssiges Natriumsalz der Aminosäure abscheiden. Man wiederholt diesen Vorgang solange, bis der Komplex mitfällt. Dann engt man die Lösung auf die Hälfte ein und läßt bei -30°C stehen.

Natriumchlorid läßt sich abtrennen, indem man die Lösung zur Trockene einengt, mit Methanol wieder aufnimmt und über Cellulose unter Stickstoffdruck filtriert. Auswaschen mit Wasser empfiehlt sich nicht, da hierbei die Komplexe merklich in Lösung gehen.

Anhaftendes Tricarbonylchloro- π -cyclopentadienylmolybdän kann man durch Waschen mit Chloroform entfernen.

Die Verbindungen 1p und r werden ganz analog zu den Molybdänverbindungen dargestellt.

1	Verbindung	Farbe	Zers.P. °C	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
a	L'Mo-glyO	Weinrot	240	$C_9H_9NO_4Mo$	291,10	Ber.: C:37,13 H:3,11 N:4,81 Gef.: C:37,60 H:3,05 N:4,81
b	L'Mo-2-Me-alaO	Dunkelrot	225	$C_{11}H_{13}NO_4Mo$	319,18	Ber.: C:41,39 H:4,10 N:4,38 Gef.: C:40,76 H:4,39 N:4,32
c	L'Mo-N,N-DiMe-glyO	Hellrot	205	$C_{11}H_{13}NO_4Mo$	319,18	Ber.: C:41,39 H:4,10 N:4,38 Gef.: C:41,56 H:4,17 N:4,40
d	L'Mo-L-alaO	Dunkelrot	230	$C_{10}H_{11}NO_4Mo$	305,06	Ber.: C:39,38 H:3,61 N:4,59 Gef.: C:39,08 H:3,82 N:4,54
e	L'Mo-L-valO	Dunkelrot	235	$C_{12}H_{15}NO_4Mo$	333,18	Ber.: C:43,25 H:4,53 N:4,20 Gef.: C:42,23 H:4,67 N:4,03
f	L'Mo-L-serO	Weinrot	250	$C_{10}H_{11}NO_5Mo$	321,13	Ber.: C:37,39 H:3,45 N:4,36 Gef.: C:37,96 H:3,46 N:4,30
g	L'Mo-L-thrO	Hellrot	250	$C_{11}H_{13}NO_5Mo$	335,15	Ber.: C:39,42 H:3,90 N:4,17 Gef.: C:39,23 H:3,96 N:4,00
h	L'Mo-D-thrO	Hellrot	250	$C_{11}H_{13}NO_5Mo$	335,15	Ber.: C:39,42 H:3,90 N:4,17 Gef.: C:39,19 H:4,22 N:4,12
i	L'Mo-L-hisO	Hellrot	190	$C_{13}H_{13}N_3O_4Mo$	371,20	Ber.: C:42,23 H:3,56 N:11,34 Gef.: C:41,38 H:3,53 N:11,09
j	L'Mo-L-pheO	Dunkelrot	205	$C_{16}H_{15}NO_4Mo$	381,22	Ber.: C:50,40 H:3,96 N:3,67 Gef.: C:49,86 H:4,02 N:3,65
k	L'Mo-sarO	Rot	210	$C_{10}H_{11}NO_4Mo$	305,06	Ber.: C:39,38 H:3,61 N:4,59 Gef.: C:40,30 H:3,90 N:4,57

1	Verbindung	Farbe	Zers.P. °C	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
l	L'Mo-L-proO	Dunkel- rot	210	C ₁₂ H ₁₄ NO ₄ Mo	332,18	Ber.: C:43,38 H:4,24 N:4,21 Gef.: C:43,53 H:3,91 N:4,25
m	L'Mo-D-proO	Dunkel- rot	210	C ₁₂ H ₁₄ NO ₄ Mo	332,18	Ber.: C:43,38 H:4,24 N:4,21 Gef.: C:43,62 H:4,13 N:4,12
n	L'Mo-N-Benzyl- L-pheO	Altrosa	175	C ₂₃ H ₂₇ NO ₄ Mo	477,40	Ber.: C:57,86 H:5,70 N:2,93 Gef.: C:57,29 H:6,01 N:3,01
o	(π-C ₉ H ₇)Mo -L-alaO	Schar- lachrot	160	C ₁₄ H ₁₃ NO ₄ Mo	355,11	Ber.: C:47,35 H:3,66 N:3,94 Gef.: C:47,27 H:3,46 N:3,98
p	L'W-L-alaO	Hellrot	240	C ₁₀ H ₁₁ NO ₄ W	392,97	Ber.: C:30,52 H:2,79 N:3,56 Gef.: C:29,69 H:2,53 N:3,29
r	(π-CH ₂ C ₅ H ₄) (CO) ₂ W-L-alaO rot	Orange- rot	210	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄ W	407,07	Ber.: C:32,45 H:3,22 N:3,44 Gef.: C:32,83 H:3,48 N:3,57



Tricarbonylchloro- π -methylcyclopentadienylwolfram [104]

In einen 500ml Dreihalskolben, der ca. 100ml auf 250°C erwärmtes Tetralin enthält, läßt man aus einem Tropftrichter ohne Druckausgleich dimeres $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5)_2$ tropfen, wobei die Lösung stark gerührt wird (schäumt stark!). Das gecrackte $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5$ wird direkt durch eine kleine Kolonne über eine Destillationsbrücke in einen 1l-Schlenkkolben destilliert (70°C), in dem sich 400ml THF und 8,6g Kalium (220mmol) befinden. Die THF-Lösung wird auf genau 80°C gebracht, wobei das Kalium beim Rühren in winzigen Kügelchen durch die Lösung getrieben wird. Die Reaktion von Kalium mit gecracktem $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5$ erfolgt augenblicklich. Der gebildete Wasserstoff entweicht über ein Quecksilberventil. Zwischen Destillationsbrücke und THF-Kolben sollte noch ein Rückflußkühler eingesetzt werden, der verhindert, daß THF-Dampf Methylcyclopentadien durch das Quecksilberventil drückt. Bei zügiger Destillation ist die Reaktion in 2-4 Stunden beendet.

Zu der farblosen Lösung von $\text{K}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)$ werden 70g $\text{W}(\text{CO})_6$ (200mmol) gegeben. Die CO-Entwicklung ist nach 48 Stunden Rückflußkochen beendet. Beim Abkühlen der Lösung fallen herrliche, farblose Kristallnadeln von $\text{K}[(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{W}(\text{CO})_3]$ aus. Die THF-Lösung wird in einen Tropftrichter mit Druckausgleich und Young-Hahn überführt und ganz langsam in etwa 1000ml Pentan getropft. Das Produkt scheidet sich als schwach gelb gefärbtes feinkristallines Pulver ab. 57,74g - 150mmol - 75% Ausbeute.

Das Kaliumsalz wird in 350ml THF gelöst und unter Argon mit 9g Eisessig (N_2 -gesättigt) versetzt. Schlagartiger Niederschlag von Kaliumacetat. Die Lösung wird am Hochvakuum zur Trockene eingeeengt. Der leicht gelbliche, feste Rückstand wird dreimal mit 300 bis 400 ml Pentan gründlich extrahiert. Die vereinigten Pentanlösungen werden durch eine mit Cellulose beschichtete Schlenkfritte unter Stickstoffdruck filtriert und auf ca. 200ml eingeeengt. Nach 24stündigem Stehen in Trockeneis fällt das Hydrid aus der Pentanlösung in Form von gelben

bis farblosen, großen Kristallen an. Die überstehende Pentanlösung wird abgegossen (sie enthält noch etwa 1g Hydrid) und die Kristalle werden bei -78°C 2 Stunden am Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Ca. 30g - Ausbeute 40%. Die Kristalle schmelzen bei etwa -30°C . Da die ^1H -NMR-Daten in der Literatur nicht beschrieben sind [104], werden sie hier aufgeführt:

^1H -NMR in C_6D_6 , ppm, iTMS.

4,65m(C_5H_4 -)(4); 1,63s(CH_3 -)(3); -7,12d(W-H), $J(^{183}\text{WH})=37\text{Hz}$

Das Hydrid wird bei -78°C mit CCl_4 im Überschuß versetzt. und langsam auf Zimmertemperatur gebracht. Man rührt zwei Stunden und filtriert vom orangeroten $(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ab. Zers.P.: 128°C .

^1H -NMR in CDCl_3 , ppm, iTMS.

5,66 und 5,22m(C_5H_4 -)(4); 2s(CH_3 -)(3).

Die Verbindung 10, $(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2\text{Mo-L-alaO}$, wurde aus $(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{J}$ [59] und dem Natriumsalz des Alanins nach dem vorne beschriebenen Verfahren dargestellt.

Zu Kapitel A.6

Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo-glyO}$ mit Benzaldehyd

0,5g des Glycinkomplexes werden in 40ml Methanol suspendiert. Man gibt Natriumhydroxidlösung (N_2 -gesättigt) zu, bis ein pH von 11 erreicht ist und fügt einen vierfachen Überschuß von Benzaldehyd hinzu. Nach 24 Stunden hat sich ein olivgründer Niederschlag abgeschieden.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_7$ Mol.-Gew.: 643,13

Ber.: C: 35,45 H: 2,35 N: -

Gef.: C: 35,27 H: 2,43 N: -

Umsetzung von Tricarbonylchloro- π -cyclopentadienylmolybdän mit α -Aminomethylmalonsäure

α -Aminomethylmalonsäure wurde analog zu einer Vorschrift von O.Lutz [105] dargestellt.

1,3g des Chlorids (4,6mmol) wurden in 50ml Methanol gelöst. 0,61g α -Aminomethylmalonsäure (4,6mmol) wurden in 10ml Methanol

mit 0,1g Natrium (4,6mmol) versetzt. Es wird soviel Wasser hinzugefügt, bis sich alles gelöst hat. Die beiden Lösungen werden vereinigt und 12 Stunden auf 60°C gehalten. Nach dem Abkühlen filtriert man, engt die Lösung auf die Hälfte des Volumens ein. Nach mehrstündigem Stehen bildet sich etwas weinroter Niederschlag (IR vgl. Abb. 21).

Zu Kapitel A.7

Umsetzung von Tricarbonylchloro- π -cyclopentadienylmolybdän mit Glycinäthylester

Bei Raumtemperatur in Methanol keine Reaktion. Die methanolische Lösung des Chlorids wurde mit einem Überschuß an Glycinäthylester zwei Stunden im Rückfluß gekocht. Dabei war eine leichte Gasentwicklung zu beobachten. Beim Abkühlen bildet sich ein Niederschlag von Diketopiperazin und dimeren $[(\pi-C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$. Man filtriert, engt die Lösung zur Trockene ein und wäscht mit Aceton aus. Nach dem Abziehen des Acetons im Vakuum bleibt ein rotes Pulver zurück.

Zu Kapitel B.1

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dicarbonyl- π -cyclopentadienylmolybdän-Iminosäurekomplexe 2a-d

0,85g Tricarbonylchloro- π -cyclopentadienylmolybdän (3mmol) wurden in 50ml Methanol gelöst. Man gibt 0,35g Brenztraubensäurenatriumsalz (3,1mmol) (bzw. Glyoxylsäurenatriumsalz) und etwa 5-10ml H_2O dazu. Die Aminosäurekomponente wird in stöchiometrischen Mengen zugetropft (D oder L-Phenyläthylamin, Glycinäthylester, 2nNH₃-Lösung). Dabei setzt die Entwicklung von Gasbläschen ein. Die Reaktionslösung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Verbindungen 2a und b fallen als ziegelrote Niederschläge an. Dimeres $[(\pi-C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ wird durch Waschen mit Benzol entfernt. Die Verbindungen lassen sich aus heißem Äthanol umkristallisieren. 2c und d bleiben wegen der größeren Löslichkeit in Lösung. Die Reaktionslösung wird bei 0°C 12 Stunden stehen gelassen, wobei sich $[(\pi-C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ abscheidet und abgetrennt werden kann. Man engt an HV zur Trockene ein. 2c wird in Methylenchlorid aufgenommen, 2d in Benzol. Man

2	Verbindung	Farbe	Zers.P.	$^{\circ}\text{C}$	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
a	$\text{L}'\text{Mo}(\text{HN}=\text{CHCO}_2)$	Weinrot	170		$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4\text{Mo}$	289,03	Ber.: C:37,38 H:2,43 N:4,84 Gef.: C:36,16 H:2,30 N:4,70
b	$\text{L}'\text{Mo}(\text{HN}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2)$	Ziegelrot	195		$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4\text{Mo}$	303,11	Ber.: C:39,62 H:2,99 N:4,62 Gef.: C:39,71 H:3,16 N:4,67
c	$\text{L}'\text{Mo}(\text{EtO}_2\text{CCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2)$	Scharlachrot	170		$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_6\text{Mo}$	389,23	Ber.: C:43,20 H:3,88 N:3,59 Gef.: C:43,06 H:3,67 N:3,70
d	$\text{L}'\text{Mo}(\text{PhMeCHN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2)$	Dunkelrot	160		$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Mo}$	411,29	Ber.: C:52,56 H:4,16 N:3,40 Gef.: C:51,32 H:4,13 N:3,48



filtriert vom Ungelösten ab, verringert das Volumen der Lösung auf ein Viertel und fällt mit Pentan aus.

Zu Kapitel B.5

Umsetzung von Tricarbonylchloro- π -cyclopentadienylmolybdän mit dem Natriumsalz von Brenztraubensäure und Pyridoxamin

1g Tricarbonylchloro- π -cyclopentadienylmolybdän (3,6mmol) wird in 50ml Methanol gelöst und mit 0,4g Brenztraubensäure - natriumsalz (3,6mmol) versetzt. Man gibt 0,9g Pyridoxamin-dihydrochlorid in 6ml H_2O/NEt_3 (5:1) tropfenweise zu der Methanollösung. Dabei ist ein lebhaftes Gasen zu beobachten. Die Reaktionslösung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert man vom Ungelösten ab und engt bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid ausgewaschen und in heißem Aceton aufgenommen. Nach der Filtration engt man die rote Lösung bis zur ersten Trübung ein und fügt etwas Pentan hinzu, wobei ein hellroter Niederschlag entsteht. Zers.P.: ca. 220°C

$C_{10}H_{11}NO_4Mo$ Mol.-Gew.: 305,06 1d

Ber.: C: 39,38 H: 3,61 N: 4,59

Gef.: C: 38,41 H: 3,38 N: 4,83

Zu Kapitel C.1

N-Phthaloylaminomethyl- und N-Phthaloylaminacetyl-Metallkomplexe

N-Chlormethyl-phthalimid

Ca. 20g N-Hydroximethyl-phthalimid [115] werden in 100ml Benzol in einem 1l Kolben mit Rückflußkühler mit 300ml 37%iger Salzsäure unter starkem Rühren auf 50°C erhitzt. Nach 1 bis 3 Stunden bilden sich zwei klare Schichten. Man trennt die Salzsäureschicht in einem Scheidetrichter ab und läßt die benzolische Lösung im Luftstrom im Abzug eindunsten. Dabei scheidet sich N-Chlormethyl-phthalimid in prächtig ausgebildeten, farblosen Kristallen ab. Smp.: 135°C (Lit.: 135°C) (80% Ausbeute).

$C_9H_6NO_2Cl$ Mol.-Gew.: 195,59

Ber.: C: 55,53 H: 3,35 N: 7,17

Gef.: C: 55,27 H: 2,97 N: 7,25

3a,b Tricarbonyl- π -cyclopentadienyl-N-phthaloylaminomethylmolybdän und wolfram(II)

3,3 mmol (π -C₅H₅)M(CO)₃Na werden in 40ml THF gelöst. und mit 0,64g PHTNCH₂Cl (3,3 mmol) versetzt. Die Lösung wird schlagartig dunkel. Man rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur, filtriert vom Niederschlag ab (NaCl), engt die Lösung zur Trockene ein und wäscht den Rückstand mit Chloroform aus. Zurück bleibt ein gelbes Pulver. Ausbeute: 50-60%.

Zers.P.: 135-7°C (M=Mo), Zers.P.: 180°C (M=W).

3a, C₁₇H₁₁NO₅Mo Mol.-Gew.: 405,12

Ber.: C: 50,40 H: 2,21 N: 3,45

Gef.: C: 49,71 H: 2,53 N: 3,30

3b, C₁₇H₁₁NO₅W Mol.-Gew.: 493,02

Ber.: C: 41,41 H: 2,23 N: 2,84

Gef.: C: 41,76 H: 2,68 N: 2,64

3c Pentacarbonyl-N-phthaloylaminomethylmangan(I)

Zu einer Lösung von 15mmol NaMn(CO)₅ in THF [106] werden langsam 2,95g PHTNCH₂Cl (15mmol) in 50ml THF getropft, wobei eine zusehende Trübung auftritt. Man rührt 4 Stunden bei Raumtemperatur, filtriert unter Stickstoffdruck den feinen Niederschlag ab, engt die gelbe Lösung auf die Hälfte ein und läßt 24 Stunden bei -30°C stehen. 3 scheidet sich in herrlichen, gelben Kristallnadeln ab. 90% Ausbeute. Zers.P.: 158°C.

C₁₄H₆NO₇Mn Mol.-Gew.: 355,13 ber.; 341 gef.

Ber.: C: 47,35 H: 1,70 N: 3,94

Gef.: C: 47,40 H: 1,74 N: 3,89

3d Pentacarbonyl-N-phthaloylaminocetylmangan(I)

Aus 3c durch Insertion von CO

500mg 3c werden in 50ml THF gelöst und im Autoklaven 4 Tage bei Raumtemperatur unter 90atm CO gerührt. Nach Ablassen des CO-Druckes wird das Lösungsmittel abgezogen. In dem schwachgelben Rückstand läßt sich IR-Spektroskopisch deutlich die Existenz von 3d nachweisen.

Aus $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ und $\text{PHTNCH}_2\text{COCl}$

Zur grünen Lösung von 15 mmol $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ in THF [106] werden 3,45g $\text{PHTNCH}_2\text{COCl}$ (15mmol) in 10ml THF zugegeben, wobei augenblicklich Dunkelfärbung auftritt, die nach 5-10 Minuten wieder verschwindet. Man rührt 12 Stunden, engt die Lösung auf ein Viertel des Volumens ein, filtriert den farblosen Niederschlag ab und wäscht mit H_2O dann mit wenig THF.

Farbloser, kristalliner, luftstabiler Niederschlag.
Zers.P.: 145°C , Ausbeute 93 %.

$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{NO}_8\text{Mn}$ Mol.-Gew.: 383,08

Ber.: C: 47,02 H: 1,56 N: 3,65

Gef.: C: 47,20 H: 1,75 N: 3,70

3d verliert in siedendem THF quantitativ Kohlenmonoxid und es bildet sich 3c.

3e Tetracarbonyl-N-phthaloylaminomethyl-benzylaminmangan(I)

2mmol 3c oder d werden in 30ml THF mit 2mmol Benzylamin 60min unter Rückfluß gekocht. THF wird abgezogen, der hellgelbe Rückstand mit Pentan gerührt und man kristallisiert aus heißem Äthanol um. Zers.P.: 125°C , Ausbeute: 75 %.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_6\text{Mn}$ Mol.-Gew. 433,13

Ber.: C: 55,33 H: 3,45 N: 6,45

Gef.: C: 55,21 H: 3,64 N: 6,27

3f Tetracarbonyl-triphenylphosphin-N-phthaloylaminomethylmangan(I)

2mmol 3c oder d werden in 30ml THF mit 2mmol Triphenylphosphin 60min. unter Rückfluß gekocht. THF wird abgezogen und der zähe, gelbe Rückstand aus heißem Äthanol umkristallisiert. Zers.P.: 124°C , Ausbeute: 10-20 %.

$\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{NO}_6\text{PMn}$ Mol.-Gew. 589,44ber., 585gef.

Ber.: C: 62,39 H: 4,25 N: 2,20

Gef.: C: 61,87 H: 4,20 N: 2,18

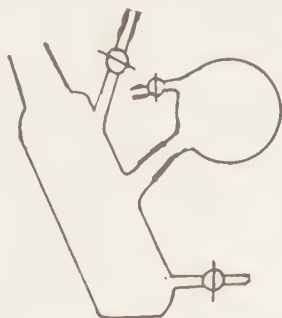
Zu Kapitel C.3

Darstellung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$

Die Arbeiten mit dem äußerst luftempfindlichen Tetra-carbonylcobaltanion wurden alle unter Argon durchgeführt.

$\text{NaCo}(\text{CO})_4$ wurde nach Hieber hergestellt 107. Als besonders praktisch erwies sich das in Abb.27 dargestellte Reaktionsgefäß, das die einfache Überführung der ätherischen Lösung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in den Reaktionskolben durch Drehung des Amalgamiergefäßes ermöglicht.

Abb.27 Reaktionsgefäß für die Darstellung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$



39. Tricarbonyl-triphenylphosphin-N-phthaloylaminoacetylkobalt(I)

Aus $\text{NaCo}(\text{CO})_4$, PPh_3 und $\text{PHTNCH}_2\text{COCl}$

3mmol $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in ca. 100 ml Äther werden auf -18°C gekühlt und mit 680mg $\text{PHTNCH}_2\text{COCl}$ (3mmol) versetzt, wobei die Lösung gelb wird. Nach ca. 30min setzt man dem Reaktionsgemisch 1,2g PPh_3 (4,5mmol) zu und nimmt die Kühlung weg. Nach 6 Stunden filtriert man den Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Aceton und Wasser und trocknet das beigeweiße Produkt am Hochvakuum. Zers.P.: 140°C , Ausbeute 50 %.

$^{13}\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{NO}_6\text{PCo}$ Mol.-Gew. 593,34ber., 594gef.

Ber.: C: 62,74 H: 3,56 N: 2,36

Gef.: C: 62,43 H: 3,62 N: 2,44

Aus $\text{NaCo}(\text{CO})_4$, PPh_3 und PHTNCH_2Cl

3mmol $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in ca. 100ml Äther werden auf -18°C gekühlt, mit 892mg PHTNCH_2Cl (4,5mmol) in 20ml THF und 1,79g PPh_3 (6,8mmol) versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch unter

ständigem Rühren innerhalb von 12 Stunden auf Raumtemperatur kommen, filtriert den weißgrünen Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Aceton und Wasser und trocknet das beigeweiße Produkt am Hochvakuum. Zers.P.: 140°C , Ausbeute 70 %.

$\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{NO}_6\text{PCo}$ Mol.-Gew.: 593,34

Ber.: C: 62,74 H: 3,56 N: 2,36

Gef.: C: 61,40 H: 3,60 N: 2,36

$\text{PHTNCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ aus $\text{PPh}_3(\text{OC})_3\text{CoCOCH}_2\text{NPHT}$ und Jod

0,64g 3g werden in 10ml Methanol suspendiert. Man fügt 10ml THF und 0,5g Jod hinzu und rührt 48 Stunden. Unter leichtem Gasen entfärbt sich die Lösung deutlich. Man zieht das Lösungsmittel ab und wäscht den hellgrünen Rückstand mit Äther aus, engt die Ätherlösungen zur Trockene ein, nimmt den grauen Rückstand in 5ml heißem H_2O auf und läßt die Lösung auf einer Kristallisierschale eindunsten. Es scheiden sich farblose Kristallblättchen ab. Smp. 113°C . Phthalimidoessigsäuremethylester wurde zu Vergleichszwecken auch aus $\text{PHTNCH}_2\text{COCl}$ und Methanol dargestellt. Die IR-Spektren beider Substanzen sind identisch.

$\text{PHTNCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ aus $(\text{OC})_4\text{CoCH}_2\text{NPHT}$, CO und H_2O

Die auf -18°C gekühlte Lösung von 10mmol $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in 100ml Äther wird mit 1,95g PHTNCH_2Cl versetzt und 1 Stunde gerührt. In die gelbe Lösung wird durch eine Kapillare CO eingeleitet. Nach 1 Stunde gibt man 3ml H_2O und 1ml NEt_3 dazu, nimmt die Kühlung weg und läßt die Reaktionslösung unter ständiger CO-Einleitung auf Raumtemperatur kommen. Nach etwa 2 Stunden wird das Lösungsmittel durch Luftaufleiten vertrieben. Der Rückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen und heiß filtriert. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich farblose Kristalle ab. Sie werden im Vakuumexsiccator über CaCl_2 getrocknet. Smp.: 193°C (Lit.: 192°C), Ausbeute 50 %.

$C_{10}H_7NO_4$ Mol.-Gew.: 205,1

Ber.: C: 58,85 H: 3,41 N: 6,83

Gef.: C: 58,02 H: 4,22 N: 6,62

PHTNCH₂CONHCH₂CO₂Et aus (OC)₄CoCOCH₂NPHT und H₂NCH₂CO₂Et

Zu der auf -78°C gekühlten Lösung von 1mmol $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in 100ml Äther wird langsam 2,23g PHTNCH₂COCl (1mmol) in 50ml THF zugetropft. Die Lösung färbt sich gelb. Man rührt 3 Stunden bei -78°C und gibt dann 1,04g frisch bereiteten Glycinäthylester in THF langsam in die Reaktionslösung. Es bildet sich augenblicklich ein farbloser Niederschlag. Man nimmt die Kühlung weg und läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen. Nach dem Abfiltrieren wird aus heißem Äthanol umkristallisiert. Der Dipeptidester fällt als reinweißes, schön kristallines Produkt an. Smp.: 196°C (Lit.: 193°C), Ausbeute 62%.

$C_{14}H_{14}N_2O_5$ Mol.-Gew.: 290,27

Ber.: C: 57,92 H: 4,82 N: 9,65

Gef.: C: 56,19 H: 4,97 N: 9,78

PHTNCH₂CONHCH((CH₂)₂SMe)CO₂Me aus (OC)₄CoCH₂NPHT, CO und

H₂NCH((CH₂)₂SMe)CO₂Me

Die auf -78°C gekühlte Lösung von 1mmol $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in Äther wird in einen 250ml Kolben mit Tropftrichter überführt und man tropft langsam 1,95g PHTNCH₂Cl in 100ml Äther zu. Man leitet durch eine Kapillare 1 Stunde CO ein. Die Lösung wird grünlichgelb. Das Infrarotspektrum der Lösung zeigt, daß die Bande des Tetracarbonylcobaltanions bei 1890cm^{-1} verschwunden ist. Man läßt die Lösung unter ständigem Einleiten von CO auf etwa -10°C auftauen und filtriert bei -10°C unter Argondruck, wobei ein farbloser Niederschlag zurückbleibt (NaCl). Die klare hellgelbe Lösung wird wieder auf -78°C gekühlt und mit einer ätherischen Lösung von Methioninmethylester (aus dem Hydrochlorid mit NEt_3 freigesetzt) und Überschuß an NEt_3 versetzt. Man läßt die Reaktionslösung allmählich auf Raumtemperatur kommen und

filtriert den grünlichen Niederschlag von der farblosen Lösung ab. Nach Waschen mit Wasser wird das Produkt in 80ml Chloroform gelöst und mit 80ml Äther versetzt. Nach 12 Stunden bei -30°C bilden sich farblose Kristallnadel. Smp.: $169-70^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 65 %.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ Mol.-Gew.: 370,65ber., 370gef.

Ber.: C: 54,84 H: 5,18 N: 7,99

Gef.: C: 54,16 H: 4,86 N: 7,93

Umsetzung von $(\text{OC})_4\text{CoCH}_2\text{NPHT}$ mit CO_2

In der Lösung von 10mmol $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in 100ml Äther werden bei -78°C 1,95g PHTNCH_2Cl (10mmol) in 50ml THF gegeben. Man fügt Trockeneis der Reaktionsmischung bei und läßt die Kühlung weg. Bei etwa 1°C ist die Lösung fast schwarz. Nach Zugabe von 1,5ml Eisessig* (N_2 -gesättigt) wird 15min gerührt. Anschließend zieht man am Wasserstrahl-Vakuum das Lösungsmittel ab. Der schwarze Rückstand wird mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen. Beim Abkühlen und Eindunsten der wässrigen Lösung scheiden sich farblose Kristalle ab, die mit Hilfe der IR-Spektren als PHTNH und PHTNCH_2OH identifiziert werden konnten.

Darstellung v. $\text{PHTNCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ aus $\text{PPh}_3(\text{OC})_3\text{CoCOCH}_2\text{NPHT}$ und Jod

0,6g Tricarbonyl-triphenylphosphin-N-phthaloylaminoacetyl-kobalt(I), 3g, werden in 10ml THF gelöst. Man fügt 0,5g Jod hinzu und rührt 24 Stunden. Die Lösung entfärbt sich deutlich. Nach Zugabe von 1ml H_2O wird die Lösung noch 2 Stunden gerührt. Man zieht das Lösungsmittel ab und wäscht den graubraunen Rückstand mit Äther aus. Anschließend nimmt man den Rückstand in heißem Wasser auf und filtriert heiß. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich farblose Kristalle ab. Sie werden im Vakuum-exsiccator über CaCl_2 getrocknet. Smp.: $190-2^{\circ}\text{C}$ (Lit.: 192°C), Ausbeute 40%.

* Vorsicht, Entwicklung von $\text{HCo}(\text{CO})_4!$

Zu Kapitel D

Tricarbonyl-L-Histidinatomolybdat(O)

1,55g Histidin (10mmol) werden in 4ml H_2O suspendiert. Bei Zugabe von 0,76g KOH wird die Lösung klar. 2,63g $Mo(CO)_6$ (10mmol) in 30ml THF werden mit der Lösung von Histidinkalium unter starkem Rühren im Rückfluß gekocht. $Mo(CO)_6$ ist nach 10 min. etwa gelöst. Nach 12 Stunden engt man die Lösung ein. Das zurückbleibende gelbe Öl wird mit 20ml Methanol erhitzt. Ein gelber, feinkristalliner Feststoff scheidet sich ab. Ausbeute 75 %.

$C_9H_8N_3O_5MoK$ Mol.-Gew.: 373,05

Ber.: C: 28,95 H: 2,14 N: 11,25

Gef.: C: 28,17 H: 2,16 N: 11,23

2,4g des Kaliumsalzes werden in 50ml H_2O gelöst und mit 2,4g Tetraphenylarsoniumchlorid-Monohydrat in H_2O versetzt. Es scheidet sich augenblicklich ein hellgelber Niederschlag ab. Zers.P.: $200^{\circ}C$, Ausbeute 100%.

$C_{33}H_{28}N_3O_5MoAs$ Mol.-Gew.: 716,96

Ber.: C: 55,21 H: 3,90 N: 5,85

Gef.: C: 54,17 H: 4,50 N: 5,86

Umsetzung von $Mo(CO)_6$ mit $H_2NCH_2CO_2Na$

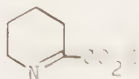
Äquimolare Mengen $Mo(CO)_6$ und Glycinnatriumsalz werden in Methanol im Rückfluß gekocht. Unter stetiger Gasentwicklung (CO) wird die Lösung gelb. Nachdem sich die theoretische CO-Menge abgeschieden hat, engt man die Lösung bis fast zur Trockene ein und versetzt mit 50ml Äther. Ein feinkristallines, gelbes, extrem luftempfindliches Pulver fällt aus.

Umsetzung von Eisen(II)-salzen mit dem Bariumsalz des Glycins und Glyoxal

12g Bariumhydroxyd (32,7mmol) werden in 1000ml Wasser suspendiert und 5,65g Glycin (75,5mmol) hinzugegeben. Nach einstündigem intensiven Rühren wird vom Ungelösten abfiltriert und die Lösung auf unter 10°C abgekühlt. Zu der gekühlten Lösung tropft man unter ständigem Rühren 6,24g 30%ige, käufliche Glyoxallösung (32,5mmol), wobei sich ein farbloser Niederschlag abscheidet. Nach dem Absaugen wäscht man gründlich mit Wasser aus. Das Kondensationsprodukt wird am HV getrocknet und im Kühlschrank aufbewahrt.

Zwei Spatelspitzen dieser Substanz werden in ein Reagenzglas gegeben und mit 1 bis 2 Tropfen der Eisen(II)-Ionen enthaltenden Lösung versetzt. Dann gibt man 1 ml konzentrierte Salzsäure hinzu, worauf schlagartig ein tief dunkelroter Farbton auftritt. Bei der Verwendung 10⁻³molarer Eisen(II)-Lösung läßt sich die Rotfärbung noch deutlich erkennen.

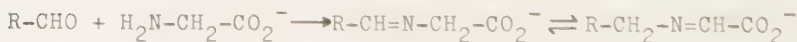
Es ist seit langem bekannt, daß heterocyclische Säuren, wie Picolinsäure, mit einer Carboxylgruppe in α -Stellung zum ungesättigten Stickstoff tief gefärbte Komplexe mit Fe(II) bilden [108]:



Picolinsäure

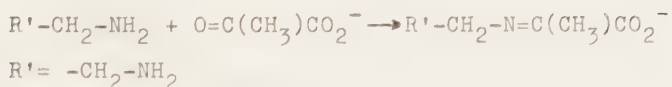
Picolinsäure enthält das Strukturelement $-N=C-CO_2H$, einer α -Iminocarbonsäure.

Die Schiff-Basen aus Glyoxal und Glycinäthylester können sich durch Tautomerie ebenfalls in α -Iminocarbonsäure-derivate umwandeln, gemäß:



R=-CHO

α -Iminocarbonsäuren bilden sich nach:



Um zu prüfen, ob das Strukturelement der α -Iminocarbonsäure für die Farbreaktion verantwortlich ist, wurde eine Mischung von Äthylendiamin, Brenztraubensäure und Eisen(II) Sulfat mit konzentrierter Salzsäure versetzt. In der Tat war dieselbe dunkelrote Färbung zu beobachten.

Meßgrößen und -einheiten für

$$\text{Spez. Drehung} \quad [\alpha]_d^T = \frac{\alpha \cdot 100}{c' \cdot d} \left[\frac{\text{Grad cm}^3}{\text{dm g}} \right]$$

$$\text{Molare Drehung} \quad [R]_d^T = \frac{\alpha M}{c' \cdot d} \left[\frac{\text{Grad cm}^2}{\text{Dezimol}} \right]$$

$$\text{Elliptizität} \quad \Theta = \frac{180}{\pi} \ln 10 \frac{cd'}{4} (\epsilon_l - \epsilon_r) \quad [\text{Grad}]$$

$$\text{Molare Elliptizität} \quad [\Theta]_d^T = \frac{M}{c' \cdot d} \cdot \Theta \left[\frac{\text{Grad cm}^2}{\text{Dezimol}} \right]$$

c' : Konzentration $[\text{g}/100\text{cm}^3]$

d : Schichtdicke $[\text{dm}]$

M : Molekulargew. $[\text{g}/\text{Mol}]$

Im Text verwendete Abkürzungen

abs.	absolut
alaOH	Alanin
atm	Atmosphäre
CD	Circular Dichroismus
cisOH	Cystein
Cp	π -Cyclopentadienyl
D-,L-	Bezeichnung der Konfiguration eines optisch aktiven Kohlenstoffatoms
d_n	Anzahl der gegen Deuterium ausgetauschten Wasserstoffatome
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxyd
e	extern
Et	Äthyl
glyOH	Glycin
hisOH	Histidin
HT	Hochtemperatur
HV	Hochvakuum
i	intern
J	Kopplungskonstante
L',L	Ligand
Lsg.	Lösung
M	Metall
Me	Methyl
MHz	Mega-Hertz
ml	Milliliter
mmol	Millimol
V	Streckschwingung
nm	Nanometer
Ph	Phenyl
pheOH	Phenylalanin
PHT	Phthaloyl
proOH	Prolin
R	Organischer Rest

R-,S-	Bezeichnung der Konfiguration eines optisch aktiven Metalls
s	stark
sarOH	Sarkosin
serOH	Serin
sh	Schulter
TMS	Tetramethylsilan
valOH	Valin
vst	sehr stark
W	schwach

Meinen Kollegen, besonders Herrn Dr. K. Schorpp, möchte ich an dieser Stelle für gute Zusammenarbeit danken. Frl. G. Bienlein für die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren, Frau G. Hanatschek für die IR-Spektren und Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für die Durchführung der Mikroanalysen.

Ich danke Herrn Dr. W. Bode aus dem M.P.I. für Biochemie, Martinsried, für die hilfsbereite Überlassung des CD-Gerätes, Frau Schild und Frl. Seifert für die Aufnahme einiger ^{13}C -NMR- und 100MHz ^1H -NMR-Spektren. Herrn Dr. F. Köhler (TU München) danke ich für die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren und Frau H. Meyer für das schnelle, fehlerfreie Schreiben der Arbeit.

Herrn H.-J. Meder und Frl. M. Hauer danke ich für die experimentelle Mitarbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Reihe von Cyclopentadienyldicarbonyl-Komplexen von Molybdän und Wolfram mit den Anionen der α -Aminosäuren von Glycin, 2-Methylalanin, N,N-Dimethylglycin, L-Alanin, L-Valin, L-Serin, L-Threonin, D-Threonin, L-Histidin, L-Phenylalanin, Sarkosin, L-Prolin, D-Prolin und N-Benzyl-L-Phenylalanin wurde dargestellt. In den quadratisch pyramidalen Aminosäurechelatkomplexen ist auch das Metallion Asymmetriezentrum. Das optisch aktive Zentrum des Aminosäureliganden beeinflusst die Konfiguration des Metallkomplexes. Die gebildeten diastereomeren Komplexe lassen sich mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie unterscheiden. Die Stereoselektivität nimmt mit der Größe des Substituenten am α -C des Aminosäurechelatligen zu. N-substituierte Aminosäuren, wie z.B. Sarkosin, addieren sich stereospezifisch. Die Einführung einer Methylgruppe in das Cyclopentadienylsystem erhöht die Stereoselektivität.

Im freien Zustand instabile α -Iminocarbonsäuren aus Aminen und Brenztraubensäure lassen sich an Cyclopentadienyldicarbonylmolybdän-Komplexen stabilisieren. Mit S(-)Phenyläthylamin bilden sich diastereomere Komplexe. Bei Verwendung von Pyridoxamin als Aminkomponente entsteht der entsprechende Alaninato-Komplex.

Ein Aufbau von α -Aminosäuren am Komplex ist über den Carboxylrest durch Carboxylierung von Aminoalkyl-Metallverbindungen möglich. Stabile α -Aminoalkyl-Komplexe sind durch Umsetzung von N-Chlormethyl-phthalimid mit Carbonylmetallat-Anionen von Mangan, Molybdän und Wolfram zugänglich. Der bei Raumtemperatur instabile, nicht isolierte Tetracarbonylkomplex aus Tetracarbonylkobaltat(-I), N-Chlormethylphthalimid und Kohlenmonoxid liefert mit Wasser N-Phthaloyl-glycin, mit α -Aminosäureestern bei -30 bis 0°C die N-phthaloylgeschützten Dipeptidester.

α -Aminoacyl-Metallkomplexe lassen sich als metallorganische Analoga zu den in der Peptidsynthese verwendeten

aktivierten α -Aminoacylverbindungen auffassen und sind möglicherweise für die Knüpfung der Peptidbindung bei tiefen Temperaturen nützlich.

Molybdänhexacarbonyl reagiert mit L-Histidinat stereospezifisch zu $\text{cis}[\text{Tricarbonyl-L-histidinatomolybdat}(\text{O})]^-$. Die $\text{V}(\text{M})\text{CO}$ -Schwingungen des anionischen Komplexes treten bei sehr niedrigen Wellenzahlen auf, entsprechend einer starken Mo-CO-Rückbindung.

Literaturverzeichnis

- 1 M.L.H.Green und E.S.Gore, J.Chem.Soc.(A), (1970) 2319.
- 2 E.J.Corey und J.C.Bailar, J.Amer.Chem.Soc., 81 (1959) 2620.
- 3 M.Saburi, M.Homma und S.Yoshikawa, Inorg.Chem., 8(1969) 367.
D.A.Buckingham, L.B.Marzilli, I.E.Maxwell, A.M.Sargeson
und H.C.Freeman, Chem.Comm., (1969) 583.
- 4 T.Yasui, J.Hidaka und Y.Shimura, Bull.Chem.Soc.Jap., 38
(1965) 2025.
- 5 D.A.Buckingham, L.G.Marzilli und A.M.Sargeson, J.Amer.
Chem.Soc., 89 (1967) 5133.
- 6 H.Brunner, Top.Curr.Chem., 56 (1975) 67.
- 7 J.Y.Chenard, D.Commereuc und Y.Chauvin, Chem.Comm., (1972)
750.
- 8 R.H.Holm in "Inorganic Biochemistry", Vol.2, Elsevier,
Amsterdam, 1973.
- 9 H.Wakamatsu, J.Uda und N.Yamakami, Chem.Comm., (1971) 1540.
- 10 S.Horiie und S.Murahashi, Bull.Chem.Soc.Jap., 33 (1960) 88.
W.Petri, Diplomarbeit, München 1973.
- 11 W.Danzer, Dissertation, München 1976.
- 12 W.Beck, W.Danzer, A.T.Liu und G.Huttner, Angew.Chem., 88
(1976) 511.
- 13 H.C.Freeman, Adv.Protein Chemistry, 22 (1967) 257.
G.Huttner u. V.Bejenke, Pers. Mitteilung, 1976.
- 14 H.Brunner und W.A.Herrmann, J.Organomet.Chem., 74 (1974)
423.
- 15 W.Beck und M.Girnth, Chem.Ber., 109 (1976) 965.
- 16 D.A.Buckingham, L.G.Marzilli und A.M.Sargeson, J.Amer.
Chem.Soc., 89 (1967) 5133.
- 17 R.D.Gillard, H.M.Irving, R.M.Parkins. N.C.Payne und
B.D.Pettit, J.Chem.Soc. (A), (1966) 201.
- 18 V.L.Simeon und O.A.Weber, Croat.Chem.Acta, 38 (1966) 161.
- 19 B.Halpern, J.W.Westley und B.Weinstein, Chem.Comm., (1967)
160.
- 20 P.W.Lednor, W.Beck und H.G.Fick, J.Organomet.Chem., 113
(1976) C19.

- 21 R.D.Gillard, S.H.Laurie, D.C.Price, D.A.Phipps und C.F.Weick, J.Chem.Soc., Dalton Trans., 13 (1974) 1388.
- 22 E.W.Wilson, M.H.Kasperian und R.B.Martin, J.Amer.Chem.Soc., 92 (1970) 5365.
- 23 L.E.Erickson, J.W.McDonald, J.K.Howie und R.P.Clow, J.Amer.Chem.Soc., 90 (1968) 6371.
- 24 J.L.Meyer und J.E.Baumann, J.Amer.Chem.Soc., 92 (1970) 4210.
- 25 C.J.Hawkins, "Absolute Configuration of Metal Complexes", Wiley-Interscience, New York 1971.
- 26 M.J.Adams, D.C.Hodgkin und V.A.Raeburn, J.Chem.Soc. (A), (1970) 2632.
R.Candlin und M.M.Harding, J.Chem.Soc. (A), (1970) 384.
R.D.Gillard, Inorg.Chim.Acta Rev., (1967) 69.
- 27 J.Meisenheimer, L.Angermann und H.Holsten, Ann., 438 (1924) 261.
- 28 M.Saturi und S.Yoshikawa, Inorg.Chem., 7 (1968) 1890.
- 29 J.F.Blount, H.C.Freeman, A.M.Sargeson und K.R.Turnbull, Chem.Comm., (1967) 324.
- 30 B.Halpern, A.M.Sargeson und K.R.Turnbull, J.Amer.Chem.Soc., 88 (1966) 4630.
- 31 D.A.Buckingham, D.E.Maxwell und A.M.Sargeson, Chem.Comm., (1969) 581.
- 32 D.A.Buckingham, S.F.Mason, A.M.Sargeson und K.R.Turnbull, Inorg.Chem., 5 (1966) 1649.
- 33 Y.Fujii, T.Isago, M.Sano, Chem.Lett., 12 (1975) 1299.
- 34 V.A.Davankov, S.V.Rogozhin, Yu.T.Struchkov, G.G.Alexandrov und A.A.Kurganov, J.Inorg.Nucl.Chem., 38 (1976) 631.
- 35 B.Golding und A.M.Sargeson, Tetrahedron, 32 (1976) 389.
- 36 J.W.Emsley, J.Feeney und H.Sutcliffe in "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopie", Vol.1,2, Pergamon Press, London, 1965/6.
- 37 H.Günther, Chemie in unserer Zeit, 8 (1974) 84.
- 38 J.B.Stothers, Carbon-13NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1972.
- 39 T.Ama und T.Yasui, Bull.Chem.Soc.Jap., 49 (1976) 472.

- 40 F.Wolbye, "Technique of Inorg.Chem.", Interscience
Publisher, New York 1965.
- 41 R.B.Martin in "Metal Ions In Biological Systems", Vol.1,
Marcel Dekker, Inc., New York 1974.
- 42 G.Snatzke, Angew.Chem., 80 (1968) 15.
- 43 J.P.Glusker, H.L.Carrell, R.Job und T.C.Bruice, J.Amer.Chem.
Soc., 96 (1974) 18.
- 44 T.Yasui, Bull.Chem.Soc.Jap., 38 (1965) 1746.
T.Yasui, Y.Hidaka und Y.Shimura, J.Amer.Chem.Soc., 87 (1965)
2762.
- 45 D.H.Williams und D.H.Busch, J.Amer.Chem.Soc., 87 (1965)
4644.
- 46 S.Akabori, Nature, 173 (1956) 324.
- 47 S.Ohdan, T.Okamoto, S.Maeda, T.Ichikawa, Y.Araki und
Y.Ishido, Bull.Chem.Soc.Jap., 46 (1973) 981.
- 48 N.G.Faleev, Yu.N.Belokon, N.M.Belikov und L.M.Mel'nikova,
Chem.Comm., 3 (1975) 85.
- 49 P.M.Harrison und R.D.Gillard, J.Chem.Soc. (A), (1967) 1657.
J.C.Dabrowiak und D.W.Cooke, Inorg.Chem., 14 (1975) 1305.
- 50 A.Pasini und L.Casella, J.Inorg.Nucl.Chem., 36 (1974) 2133.
- 51 Pers.Mitteilung, W.Danzer, München 1976.
- 52 R.G.Asperger und C.F.Liu, Inorg.Chem., 6 (1967) 796.
- 53 J.P.Glusker, H.L.Carell, R.Job und T.C.Bruice, J.Amer.
Chem.Soc., 96 (1974) 5741.
- 54 R.Job und Thomas C.Bruice, J.C.S.Chem.Comm., (1973) 322.
- 55 C.White und R.J.Mawby, Inorg.Chim.Acta, 4 (1970) 261.
- 56 E.O.Fischer und E.Moser, J.Organomet.Chem., 2 (1964) 230.
- 57 R.B.Martin in "Metal Ions In Biological Systems", Vol.1,
Marcel Dekker, Inc., New York 1974.
- 58 D.L.Beach und K.W.Barnett, J.Organomet.Chem., 97 (1975)
C27.
- 59 A.J.H.Davis, C.White und R.J.Mawby, Inorg.Chim.Acta,
4 (1970) 431; ibid. 4 (1970) 441.

- 60 K.K.Babievskii und V.K.Lator, Russ.Chem.Rev., 38 (1969) 465.
H.Pracejus, Fortschritte der chemischen Forschung, 9 (1967) 493.
G.C.Barlett in "Amino-acids, Peptides, and Proteins", Vol.7, The Chemical Society, London (1976).
- 61 K.Harada, "Addition to the Azomethin Group" in "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", S.Patai, Interscience Publishers, London 1970.
- 62 M.S.Patel und M.Worsley, Can.J.Chem., 48 (1970) 1881.
K.Harada und T.Okawara, Bull.Chem.Soc.Jap., 46 (1973) 191.
- 63 S.-J.Yamada. T.Oguri und T.Shioiri, Chem.Comm., 4 (1976) 136.
- 64 J.C.Fiaud und H.B.Kagan, Tetrahedron Lett., 21 (1970) 1813; *ibid.* 22 (1971) 1019.
- 65 K.Matsumoto und K.Harada, J.Org.Chem., 31 (1966) 1956; *ibid.* 32 (1967) 1794; *ibid.* 33 (1968) 4467.
R.G.Hiskey und R.C.Northrop, J.Amer.Chem.Soc. 83 (1961) 4798; *ibid.* 87 (1965) 1753.
K.Harada und J.Oh-Hashi, Bull.Chem.Soc.Jap., 43 (1970) 960.
- 66 D.J.Cram und F.A.Elhafez, J.Amer.Chem.Soc., 74 (1952) 58.
- 67 E.J.Corey, R.J.McCaully und H.S.Sachdev, J.Amer.Chem. Soc., 92 (1970) 2476.
E.J.Corey, H.S.Sachdev, J.Z.Gougoutas und W.Saenger, J.Amer.Chem.Soc., 92 (1970) 2488.
- 68 H.Brunner und J.Wachter, J.Organomet.Chem., 113 (1976) C58.
- 69 J.Y.Chenard, D.Commereux und Y.Chauvin, J.Organomet. Chem., 33 (1971) C69 und Chem.Comm., (1972) 750.
- 70 G.L.Eichhorn und N.D.Marchand, J.Amer.Chem.Soc, 78 (1956) 2688.
- 71 F.W.S.Benfield und M.L.H.Green, J.C.S.Dalton, (1974) 1244.
- 72 H.tom Dieck und I.W.Renk, Chem.Ber., 104 (1971) 110.
P.Krumholz, J.Amer.Chem.Soc., 75 (1953) 2163.
K.S.Murray, B.E.Reichert und B.O.West, J.Organomet.Chem., 61 (1973) 451.
R.H.Holm und G.W.Everett Jr., Prog.Inorg.Chem., Vol.7, Interscience Publisher, New York, 1966.
- 73 P.Krumholz, Inorg.Chim.Acta, 1 (1967) 27.
M.I.Hollanda, P.Krumholz und H.L.Chum, Inorg.Chem., 15 (1976) 890.

- 74 Vgl. dazu H. von Dieck und I. W. Renk, Chem. Ber., 104 (1971) 92 und 78.
- 75 R. H. Holm in "Inorganic Biochemistry", Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- 76 Vgl. J. Falbe, "Carbon Monoxide in Organic Synthesis", Springer, Berlin, 1970.
- 77 A. Rosenthal, und J. Gervay, Can. J. Chem., 42 (1964) 1490.
- 78 R. F. Heck, "Organotransition Metal Chemistry", Academic Press, New York, 1974.
- J. Tsuji, "Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes", Springer, Berlin, 1975.
- 79 R. B. King und M. B. Bisnette, Inorg. Chem., 5 (1966) 306.
- 80 R. B. King und M. B. Bisnette, Inorg. Chem., 5 (1966) 293.
- 81 R. Mason und G. Rucci, Chem. Comm., (1971) 1132.
- 82 E. W. Abel und R. J. Rowley, Chem. Comm. (1974) 72;
ibid. J. C. S. Dalton, 2 (1975) 1096.
- 83 C. W. Fong und G. Wilkinson, J. C. S. Dalton, 2 (1975) 1100.
- 84 Vgl. auch M. F. Lappert und A. J. Oliver, J. C. S. Dalton, (1974) 65; B. Cetinkaya, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin und K. Turner, J. C. S. Dalton, (1974) 1591.
- 85 R. B. King und K. C. Hodges, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 2702.
- 86 M. Killner, Pers. Mitteilung 1976.
- 87 M. Matsumoto, K. Nakatsu, K. Tavi, A. Nakamura und Sei Otsuka, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 6777.
- 88 S. S. Crawford, G. Firestein und H. D. Kaesz, J. Organomet. Chem., 91 (1975) C57.
- 89 D. J. Sepelok, C. G. Pierpont, E. K. Barefield, J. T. Budz und C. A. Poffenberger, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 6178.
- 90 Vgl. R. F. Heck und D. S. Breslov, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 4023; ibid. 86 (1964) 5138.
- 91 Vgl. R. F. Heck und D. S. Breslov, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 2499; ibid. 85 (1973) 2779; R. F. Heck, Advan. Organomet. Chem., 4 (1966) 243.

- 92 D.A.Buckingham, J.P.Collmann, D.A.R.Happer und L.G.Marzilli, J.Amer.Chem.Soc., 89 (1967) 1082.
D.A.Buckingham, L.G.Marzilli und A.M.Sargeson, J.Amer.Chem.Soc., 89 (1967) 4539.
W.Beck, B.Purucker und E.Strissel, Chem.Ber., 106 (1973) 1781.
B.Purucker und W.Beck, Z.Naturforsch., 27E (1972) 1140.
I.Ugi und H.Eckert, Angew.Chem., 88 (1976) 717.
E.O.Fischer und K.Weiss. Ger.Offen.2,349,084,24.4.1975, Appl.P23490848.
- 93 Über die Phthaloyl-Schutzgruppe in der Peptid-Synthese vgl. Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band 15/I, Georg Thieme, Stuttgart, 1974.
- 94 W.Hieber, W.Beck und G.Braun, Angew.Chem., 72 (1960) 795; Internat.Edit.1961, 65.
- 95 F.Calderazzo und K.Noack, Coordin.Chem.Rev., 1 (1966) 118.
- 96 A.Tomita, H.Hirai und S.Makishima, Inorg.Nucl.Chem.Lett., 4 (1968) 715.
- 97 D.M.Adams, "Metal-Ligand and Related Vibrations", Edward Arnold Ltd., London, 1967.
- 98 F.A.Cotton und G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, New York, 1972.
- 99 S.T.Chow und C.A.McAuliffe, Progr.Inorg.Chem., 19 (1975) 51.
- 100 Allg.Lit.: K.W.Barnett und D.W.Slocum, J.Organomet.Chem., 44 (1972) 1.
- 101 Inorg.Synth., 116,7 .
C.E.Coffey, J.Inorg.Nucl.Chem., 25 (1963) 179.
W.L.Jolly, J.Chem.Educ., 44 (1967) 304.
- 102 T.S.Piper und G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem., 3 (1956) 104.
- 103 C.White und R.J.Mawby, Inorg.Chim.Acta, 4 (1970) 261.
- 104 Vgl. E.W.Abel, A.Singh und G.Wilkinson, J.Chem.Soc., (1960) 1321.
L.T.Reynolds und G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem., 9 (1959)88.

- 105 A.Nef, Ann., 909 (1899) 11.
s.a.: A.Meyer und L.Bock, Ann., 347 (1906) 105.
R.G.Äsperger und C.F.Liu, Inorg.Chem., 6 (1967) 796.
O.Lutz, Chem.Ber., 36 (1902) 2553.
- 106 W.Hieber und G.Wagner, Z.Naturforsch., 13b (1958) 344.
Inorg.Synth.7, 198, McGraw Hill, New York.
- 107 W.Hieber, O.Vohler und G.Braun, Z.Naturforsch., 13b
(1958) 192.

LEBENS LAUF

Wolfgang Petri

geboren 23.2. 1948 in Hamburg

Eltern: Ernst-Wolfgang Petri, selbständiger Kaufmann
(verstorben 20.2.1966)

Ursula Petri, geb. Freiin von Brandis

13.6.1973 Verheiratet mit Ingrid Petri, geb. Hackradt

Ausbildung:

1954-58 Volksschule am Grasweg, Hamburg

1959-68 Heinrich-Hertz-Schule, Hamburg

SS 1968 - SS 1973

Studium der Chemie an der Universität
München

7.6.73 Diplom-Hauptprüfung

1.6.74 Ausstellung der Diplomurkunde

1.7.74 - 20.4.1977

Doktorarbeit am Institut für Anorganische
Chemie der Universität München bei
Prof. Dr. W. Beck

Ab Mai 1977

Research Fellow an der Australian National
University, Canberra, bei Dr.A.M.Sargeson

